

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**Еромасов Роман Георгиевич**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ГРУБОЗЕРНИСТОГО ТЕХНОГЕННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Специальность: 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник Никифорова Э.М..

Красноярск – 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>Глава 1 Литературный обзор</b> .....	10
1.1 Классификация композиционных материалов.....	10
1.2 Строительные композиционные материалы на дисперсных заполнителях.....	11
1.3 Особенности формирования структуры и свойств обжиговых керамических композиционных материалов из грубодисперсных непластичных компонентов.....	13
1.4 Плотность упаковки дисперсных порошковых систем.....	15
1.4.1 Теоретические представления о плотной упаковке монодисперсных систем.....	15
1.4.2 Теория и практика плотной упаковки частиц в полидисперсных системах.....	17
1.5 Расширение сырьевой базы для производства строительных композиционных материалов.....	25
<b>Глава 2 Методология работы. Методика экспериментальных исследований.</b>	
<b>Характеристика состава и свойств природных и техногенных сырьевых материалов</b> .....	32
2.1 Методология работы.....	32
2.2 Методы исследований.....	33
2.2.1 Методы исследований природного и техногенного сырья.....	33
2.2.2 Методы исследований сырьевых порошковых смесей и спеченных материалов.....	34
2.2.3 Специальные методы исследования сырья и спеченных материалов.....	37
2.3 Исследование состава и свойств природных и техногенных сырьевых материалов.....	37
2.3.1 Характеристика природного глинистого сырья.....	37
2.3.2 Характеристика отходов промышленности.....	43
<b>Глава 3 Исследование влияния фракционного состава керамических масс на структуру и свойства композиционных керамических материалов на основе техногенных продуктов</b> .....	50
3.1 Моделирование структур керамического композиционного материала.....	50
3.2 Разработка составов керамических масс на основе отходов промышленности с высоким содержанием свободного оксида кремния .....	52

3.3 Оптимизация фракционного состава кварцсодержащего наполнителя и керамических масс на его основе.....	55
3.4 Физико-химические особенности процесса спекания керамических масс на основе высококварцевых отходов.....	69
3.5 Разработка составов керамических масс с кальцийсодержащими техногенными наполнителями .....	82
3.6 Оптимизация фракционного состава наполнителя из нефелинового шлама и керамических масс на его основе .....	84
3.7 Физико-химические особенности процесса спекания керамических масс на основе нефелинового шлама.....	90
<b>Глава 4 Синтез керамических композиционных материалов на базе кварцсодержащего техногенного сырья.....</b>	<b>102</b>
4.1 Оптимизация параметров получения композиционного керамического материала.....	102
4.2 Исследование влияния минерализаторов на процессы термических превращений кремнезема в полиминеральных глинистых композициях.....	111
<b>Глава 5 Синтез композиционных керамических материалов на базе кальцийсодержащего техногенного сырья.....</b>	<b>117</b>
5.1 Исследование процессов образования волластонита.....	117
5.2 Оптимизация параметров получения композиционных керамических материалов на основе нефелинового шлама.....	123
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>129</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>131</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> Акт заводских испытаний композиционных керамических материалов.....	<b>148</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Композиционные керамические материалы, упрочненные частицами, занимают значительную долю в общем объеме производства композиционных материалов. Основными факторами, определяющими формирование физико-механических свойств композитов являются [1]:

- пространственный характер расположения отдельных элементов (зерен), составляющих композит;
- фракционный состав наполнителя, обеспечивающий формирование плотноупакованной системы зерен наполнителя в композите.

Формирование структуры композита зависит, во многом, от соотношения прочностных свойств матрицы и наполнителя, от количественного содержания наполнителя и его дисперсности [2].

В настоящее время проводятся исследования, направленные на получение керамических композитов с пространственно - организованной структурой, в том числе, с использованием отходов промышленности. Так, заслуживают внимания работы по получению обжиговых композитов на основе отходов промышленности со структурой «каркас-матрица», при этом повышение в 2–3 раза значений физико-механических свойств изделий достигается за счет механоактивации и последующей грануляции компонентов шихты [3,4]. Значительное количество работ посвящено вопросам моделирования структуры керамического композиционного материала по типу «ядро-оболочка», в котором зерна ядра образуют армирующий каркас, прочно связанный оболочкой матрицы [5].

Однако, следует отметить, что недостаточная изученность закономерностей упаковки частиц в полидисперсных системах наполнителя керамического композиционного материала, в том числе грубозернистого состава, во взаимосвязи с содержанием и размерами матричного силикатного материала, не позволяет произвести оптимизацию структуры и свойств композиций с целью направленного регулирования макро- и микроструктуры композита, а также свойств керамических композиционных материалов.

Следует также учесть, что ежегодно на промышленных предприятиях образуется значительное количество разнообразных по химическому, минеральному и гранулометрическому составу отходов, которые могут быть использованы в качестве грубозернистого наполнителя для производства керамических композитов [6].

Следовательно, вопросы регулирования свойств композиционных керамических материалов на основе моделирования их структуры за счет оптимизации фракционного состава наполнителя и достижения наибольшей плотности упаковки в полуфабрикате, рассмотрение физико-химических и технологических основ получения керамических композитов из грубозернистых компонентов, более полного использования некондиционного и техногенного сырья при наименьших экономических затратах, сохранении и улучшении свойств композиционной керамики, расширения ассортимента являются актуальными.

#### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является создание композиционных керамических материалов с использованием грубозернистого техногенного наполнителя на основе моделирования их строения и исследование свойств полученных композитов.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих задач:

- анализ техногенного сырья с составом, соответствующим системе  $\text{CaO-SiO}_2$ ;
- моделирование строения керамики на основе композиций по типу наполнитель–матрица с использованием в качестве материала наполнителя грубозернистых отходов машиностроительных, обогатительных, металлургических производств (продуктов обогащения молибденовых руд и отработанных формовочных смесей с высоким содержанием кремнезема, высококальциевого нефелинового шлама) и силикатной матрицы;
- прогнозирование свойств модельных структур (плотность упаковки полидисперсной системы и прочность обожженных изделий) по характеристикам структурных составляющих композита и их объемному относительному содержанию;
- установление взаимосвязи модельного фракционного состава керамических масс с их свойствами на стадиях последовательного формирования коагуляционно-конденсационных и кристаллизационных структур;

- разработка составов и технологических режимов получения композиционных керамических материалов с регулируемыми эксплуатационными свойствами;
- проведение на модельных керамических массах физико-химических исследований, выявление закономерностей формирования микроструктуры керамики;
- экспериментальное обоснование механизма воздействия минерализаторов на основные процессы кварцевых превращений.

### **Методы исследований**

Исследование порошков и микроструктуры синтезированных композиционных керамических материалов осуществляли с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss. Изменение линейных размеров и усадку образцов при обжиге фиксировали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402C on 19 TASC 414-4 фирмы Netzch. Термогравиметрический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449 C on 18 TASC 414 – 4 фирмы Netzch. Рентгенофазовый анализ сырья и спеченных образцов проводился на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Оценку механических свойств керамических материалов проводили на разрушающей машине W+B valler delend.

### **Научная новизна полученных результатов**

1. Установлено, что для достижения максимальной плотности упаковки керамического композиционного материала при размере частиц силикатной матрицы менее 0,056 мм, размер зерен грубодисперсного монофракционного наполнителя должен изменяться от 0,08 до 0,315 мм, а двухфракционного – от 0,056 до 0,315 мм при соотношении максимальных размеров зерен наполнителя от 1,5 до 5,5.

Керамическая масса на основе монофракционного кварцевого наполнителя удовлетворяет условию достижения максимального значения коэффициента упаковки, равного 0,60, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 5,5:4,5.

Керамическая масса из монофракционного наполнителя на основе нефелинового шлама обеспечивает максимальный коэффициент упаковки, равного 0,45, при массовом соотношении наполнитель : матрица соответственно 3:7.

2. Установлено молярное соотношение между оксидом кальция и оксидом кремния в керамической массе с наполнителем из нефелинового шлама, равное 0,4÷0,8, обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 17 до 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 %.

3. Для керамической массы с наполнителем из кварцесодержащих отходов установлено массовое соотношение между кремнеземистой фазой и плавнеобразующими оксидами, равное  $0,8 \div 1,1$ , обеспечивающее получение композита с прочностью на изгиб от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 %.

4. Предложены комбинированные минерализаторы, сочетающие флюсующие добавки с низкой температурой плавления 600–800 °С и динамической вязкостью от  $2 \div 5$  Па·с с целью активации плавней в силикатной матрице композита.

Выявлена способность разработанного комбинированного минерализатора на основе стеклобоя и фтористого натрия образовывать расплав с температурой размягчения на  $130^\circ$  ниже температуры плавления NaF, растворять значительное количество кремнезема (~15 %), и, как следствие, препятствовать процессу кристобалитизации в системе.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Количественные зависимости плотности упаковки частиц в полидисперсных системах грубозернистого наполнителя и керамических массах на его основе в зависимости от содержания фракций наполнителя и соотношения максимальных размеров зерен.

2. Результаты соответствия реальных структур и свойств композиционной керамики их модельным аналогам и прогнозируемым характеристикам.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния плотности упаковки керамической массы на физико-механические свойства изделий.

4. Закономерности фазообразования и формирования микроструктуры композита на основе грубозернистого техногенного наполнителя.

5. Способ получения минерализующего компонента с целью регулирования количества кремнезема в матричном материале и на границе кварцевого наполнителя и силикатной матрицы.

#### **Практическая значимость работы**

1. Разработан комплекс технических решений, защищенных 7 патентами РФ и одним положительным решением на выдачу Евразийского патента, позволяющий внедрить в производство композиционные керамические массы и способы их изготовления с использованием кварц- и кальцийсодержащих техногенных продуктов.

2. Разработаны модели композиционных керамических масс с высокой плотностью упаковки керамического полуфабриката на разнообразном техногенном сырье.

3. Разработаны составы масс и способы получения композиционных керамических материалов на базе техногенного сырья.

4. Разработаны рекомендации по технологическим параметрам получения композиционных керамических материалов преимущественно из техногенных продуктов машиностроительных, обогатительных и металлургических производств.

5. Рекомендации по получению керамики из техногенного сырья подтверждены опытными испытаниями ее эксплуатационных свойств на ЗАО Кирпичный завод «Песчанка».

6. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» СФУ в виде лекционного материала по дисциплинам "Материаловедение и технология композиционных материалов", "Технология керамических материалов", "Физико-химия керамических и композиционных материалов», при выполнении курсовых и дипломных работ. В 2010-2014 годах по теме диссертации студентами выполнены 14 дипломных научно-исследовательских работ.

#### **Личный вклад автора**

Научная идея, цель и задачи исследований, методики исследований, а так же формулировка и разработка всех положений, определяющих научную новизну и практическую значимость сформулированы совместно с научным руководителем.

Автором лично проведены экспериментальные исследования, статистическая обработка, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов и заключения, оформление статей и заявок на выдачу патентов на изобретение.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности **05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы**, область науки и техники п. 2 «Проектирование и создание на основе матриц и наполнителей (частиц и волокон различной геометрии и размера) одинаковой и различной природы композиционных материалов с заданным составом, структурой и свойствами и разработка технологии их изготовления» и область исследований п. 2 «Исследование и



моделирование физико–химических процессов синтеза полуфабриката и изделий из порошковых композиционных материалов с металлической, углеродной, керамической и полимерной матрицей и армирующими компонентами разной природы, разработка оборудования и технологических процессов их получения».

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы изложены и обсуждены на ежегодной 7-ой, 8-ой и 9-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых НОЦ МУ ФГОУ ВПО «СФУ» г. Красноярск, 2010–2012 гг.; на 7-ой и 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» г. Красноярск, 2009, 2011 гг..

Испытания композиционных керамических изделий на основе техногенных отходов проведены на предприятии ЗАО Кирпичный завод «Песчанка», что подтверждено соответствующим актом.

### **Достоверность полученных результатов**

В ходе выполнения диссертационной работы выполнен достаточный объем экспериментальных исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные данные имеют хорошую воспроизводимость, удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование, планирование экспериментов и обработка полученных результатов с применением современных средств программного обеспечения.

### **Публикации**

Результаты диссертационной работы отражены в 33 публикациях, в том числе в 14 статьях в изданиях из перечня ВАК, 7 патентах, 1 положительном решении о выдаче евразийского патента.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержит 154 страницы машинописного текста, 69 рисунков, 33 таблицы, список литературы из 165 наименований и 1 приложение.

## ГЛАВА 1 Литературный обзор

В общем понимании, композиционный материал представляет собой сочетание двух и более разнородных компонентов (фаз), различающихся по своему химическому составу и разделенных выраженной границей раздела [7]. Основным признаком композиционного материала является наличие новых свойств, отличающихся от свойств составляющих их компонентов [7, 8, 9].

### 1.1 Классификация композиционных материалов

В зависимости от типа и структуры армирующего компонента, существующие композиционные материалы можно разделить на три основных класса, отличающиеся микроструктурой: дисперсно-упрочненные, упрочненные частицами и армированные волокнами.

Для дисперсно-упрочненных композиций характерной является микроструктура, когда в матрице равномерно распределены мельчайшие частицы размером от 0,01 до 0,1 мкм в количестве от 1 до 15 об. % [7]. Упрочнение таких материалов заключается в создании в них структуры, затрудняющей движение дислокации. При этом эффект упрочнения увеличивается с уменьшением размера дисперсных частиц в соответствии с законом Холла-Петча. [9–14]. В композициях, упрочненных частицами, размер последних превышает 1 мкм. Как правило, содержание упрочняющих частиц достигает 40–50 об. % и более. Возникновение упрочняющего эффекта связано с образованием новой поверхности раздела фаз [7]. При этом, наибольший упрочняющий эффект достигается при уменьшении размера упрочняющих частиц. Однако введение дисперсного компонента в матрицу в достаточно больших пределах приводит к агрегатированию частиц, приводящему к разупорядочению структуры и снижению прочностных свойств композита [9, 10]. Характер деформации композитов, армированных частицами, за пределами упругой области зависит от того, подвергаются ли частицы пластической деформации перед разрушением или нет. При действии приложенного напряжения твердые частицы препятствуют деформации более

пластичной матрицы [9]. Если напряжение в частицах превышает напряжение течения матрицы (обычно, примерно в 3–3,5 раза), то разрушение композита начинается с появления трещин в частицах, затем оно распространяется по матрице [15,16]. Общая классификация композиционных материалов охватывает широкий спектр изделий разнообразной структуры, свойств и области применения. Это в полной мере относится к строительным композиционным материалам на основе дисперсных природных и искусственных заполнителях.

## **1.2 Строительные композиционные материалы на дисперсных заполнителях**

Строительные композиты занимают достаточно большую нишу в общем объеме строительных материалов [17, 18]. К ним в первую очередь, относят безобжиговые материалы на основе вяжущих веществ в сочетании с дисперсными заполнителями: бетоны, ячеистые бетоны, пено- и газобетоны, в том числе материалы с вариатропно-каркасной структурой. Считается [19–23], что формирование структуры данных композитов происходит за счет образования прочной связи между армирующим компонентом (гравий, щебень, песок) и вяжущим связующим (матрица). Выделены факторы [24, 25], определяющие формирование физико-механических свойств композитов на основе минеральных заполнителей, в частности, физико-химические свойства составляющих композита, а также сила сцепления зерен минеральных составляющих со «связующей» частью композита (адгезия).

Аналогичный подход к формированию физико-механических свойств строительных композитов представлен в работах [26–28]. При этом формирование структуры и прочностных свойств описывается полиструктурной теорией прочности композиционного материала. Согласно данной теории, формирование микро- и макроструктуры композита напрямую зависит от размера общей поверхности раздела фаз наполнитель – связующие, в пределах которой протекают основные физико-химические процессы [26].

Прочностные свойства композита  $R$  выражены через функциональную зависимость  $R = f(v_f, S_p)$  от объемного содержания заполнителя ( $v_f$ ) и его дисперсности ( $S_p$ ). Представленные на рисунке 1.1 зависимости показывают, что прочность композита

в зависимости от объемного содержания наполнителя изменяется аддитивно с образованием максимума прочности при некотором оптимальном содержании наполнителя (рисунок 1.1, а). При увеличении дисперсности материала наполнителя прочность композита увеличивается, что связано с общим увеличением общей площади поверхности взаимодействия наполнителя с матрицей.

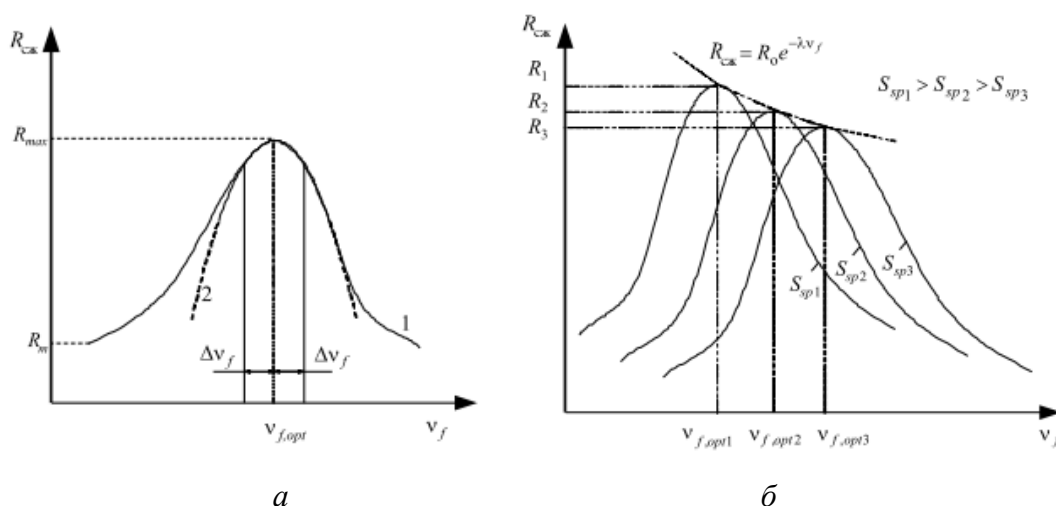


Рисунок 1.1 – Зависимость прочности композиционного материала от объемного содержания наполнителя (а) и его дисперсности (б) [26]

При увеличении дисперсности наполнителя положение экстремума смещается в область меньших значений объемной степени наполнения (рисунок 1.1, б) с повышенным расходом связующего вещества матрицы.

Регулирование свойств композиционного материала обеспечивается за счет подбора оптимального гранулометрического состава наполнителя, обеспечивающего достижение наибольшей плотности упаковки, а также высокую степень контакта со связующим матричным материалом [29–30]. Значительное влияние на физико-механические свойства оказывает уровень пористости композита. Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что зависимость прочности композитов от их пористости удовлетворительно аппроксимируется экспонентой [31]:

$$R = a \exp(-b\P) \quad , \quad (1.1)$$

где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты;

П – пористость.

Установлено, что значительное влияние на свойства композитов оказывают не только абсолютные значения пористости, но и ее дифференциальные и интегральные характеристики (распределение пор по диаметрам, удельная поверхность порового пространства, величина открытой пористости и др.).

### 1.3 Особенности формирования структуры и свойств обжиговых керамических композиционных материалов из техногенных продуктов

Одним из перспективных направлений является получение матричных обжиговых композитов на основе отходов промышленности со структурой «каркас-матрица». Гранулы образуют разветвленный «каркас», прочно связанный после обжига матрицей на основе глины и плавнеобразующих материалов [32–34]. После обжига структура описывается авторами, как структура матричного композита, при соотношении наполнителя и матрицы в шихте 8:2 [35, 36].

Наибольший интерес представляет моделирование структур строительной керамики по типу «ядро-оболочка» [37, 38]. В работе [39] рассмотрены 5 различных вариантов моделей структур строительной керамики с ядром на основе глинистых компонентов и различного природного и техногенного непластичного сырья. Пример модели структуры по типу «ядро-оболочка» (непластичный силикат и глина со стеклобоем) с соотношением размеров частиц ядро-оболочка 10:1 представлен на рисунке 1.2 [40, 41].

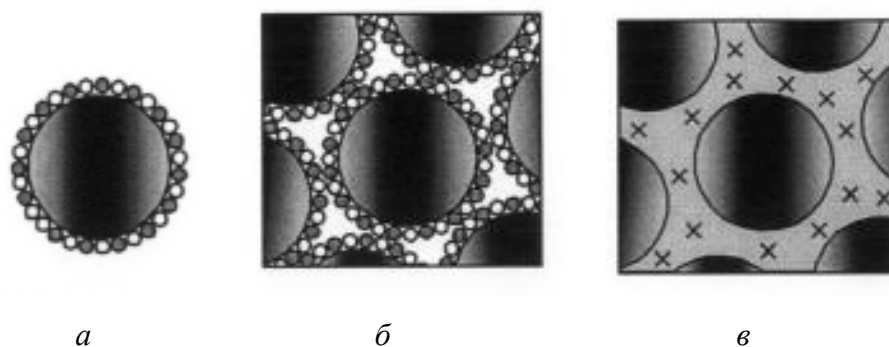


Рисунок 1.2 – Пример модели структуры по типу «ядро-оболочка» зола–глина + стеклобой: *а* – схема расположения частиц; *б* – модель структуры прессовки; *в* – модель структуры после обжига [40, 41]

Оценку прогнозной прочности моделируемых структур авторы [40, 41] проводили, используя традиционный принцип аддитивности, применяемый при определении свойств композиционных материалов:

$$R_k = R_{\text{я}}V_{\text{я}} + R_{\text{о}}V_{\text{о}}, \quad (1.2)$$

где  $R_k$  – прочность материала в целом;

$R_{\text{я}}$  – прочность вещества ядра;

$R_{\text{о}}$  – прочность вещества оболочки;

$V_{\text{я}}$  – доля вещества ядра;

$V_{\text{о}}$  – доля вещества оболочки.

Однако в данных работах отсутствует детальная проработка взаимосвязи физико-механических свойств керамического композита, размера фракций грубозернистого наполнителя и их соотношения.

Известно, что у большинства типов керамических материалов прочностные свойства в значительной мере зависят от уровня пористости. Поры уменьшают площадь поперечного сечения материала и действуют как концентраторы напряжений. Модуль упругости объема пор практически равен нулю, что приводит к значительному понижению модуля упругости материала в целом с ростом пористости. Величина модуля упругости материала с пористостью до 50 % может быть найдена с помощью соотношения [26]:

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2), \quad (1.3)$$

где  $E_0$  – модуль упругости материала с нулевым уровнем пористости;

$P$  – объемная доля пор.

В общем, моделирование плотности упаковки порошковых систем по типу «ядро» – «оболочка» и «каркас – матрица» представляет наибольший интерес для прогнозирования структуры и свойств обжиговых керамических материалов.

## 1.4 Плотность упаковки дисперсных порошковых систем

Оценку возможности получения керамических систем с наибольшей плотностью упаковки целесообразно начать с анализа теоретических представлений о плотной упаковке монодисперсных систем.

### 1.4.1 Теоретические представления о плотной упаковке монодисперсных систем

Теоретическая оценка плотности упаковки базируется на идеализированном представлении о шарообразной форме частиц. Известно [42,43], что плотность упаковки шаров одинакового размера (монодисперсная система) зависит от упорядоченного расположения шаров в пространстве и числа точек контактов одного шара с соседними шарами. На рисунке 1.3 представлены геометрические модели возможных типов плотной упаковки монодисперсной системы, а в таблице 1 – расчетные значения их пустотности и плотности упаковки.



Рисунок 1.3 – Геометрические модели возможных типов плотной упаковки шаров [42,43]

Наибольшая плотность упаковки 0,74 достигается при пирамидальной и тетрагональной укладке шаров. Однако имеются исследования [44–47], согласно которым возможно достижение значения расчетной плотности упаковки монодисперсных шаров по тетрагональной схеме, соответствующее 0,7796.

Таблица 1.1 – Объем пустот и плотность упаковки для различных типов укладки монодисперсных систем

Тип укладки	Число точек контактов шара с соседними шарами	Объем пустот, %	Плотность упаковки
Кубическая	6	47,64	0,52
Орторомбическая	8	39,55	0,60
Тетрагональная	10	30,70	0,69
Пирамидальная	12	25,95	0,74
Тетрагональная	12	25,95	0,74

В реальных монодисперсных системах строго упорядоченная укладка частиц практически невозможна и на практике реализуется так называемая случайная псевдоаморфная укладка. Для описания свойств данных систем используются различные фрактальные и структурно-перкуляционные модели [48–53].

Компьютерное моделирование случайной плотной укладки монодисперсных сферических частиц является наиболее перспективным направлением в теории плотноупакованных систем [54]. Алгоритмы компьютерного моделирования реализуют поэтапную схему процессов формирования локальных слоев упаковки.

Случайная плотноупакованная система монодисперсных частиц, полученная компьютерным моделированием, представлена на рисунке 1.4.

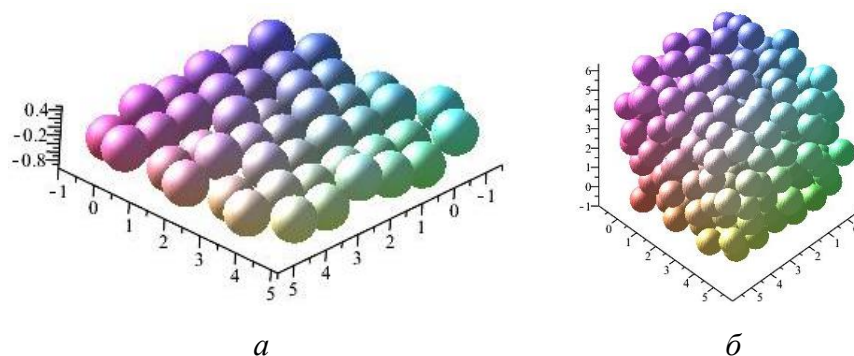


Рисунок 1.4 – Случайная плотноупакованная система частиц: *а* – начальный слой упаковки; *б* – плотная случайная упаковка [54]

В результате реализации реальной псевдоаморфной укладки, как показано многими исследователями, максимальная плотность упаковки не превышает 0,64.



### 1.4.2 Теория и практика плотной упаковки частиц в полидисперсных системах

На практике применяют полидисперсные порошковые системы, состоящие из различных по размеру фракций порошков, в которых возможно значительное повышение плотности упаковки, вплоть до максимально приближающейся к единице. Классические представления о плотной упаковке полидисперсных (полифракционных) систем заключаются в том, что пустоты, образующиеся между зернами крупной фракции, заполняются зернами мелкой фракции [55, 56]. При этом различают два основных принципа подбора укладок полидисперсных порошков (прерывная и непрерывная), позволяющая достичь максимально плотной упаковки. Непрерывная укладка основана на непрерывном заполнении объема зернами всех размеров от некоторой верхней границы до размера, близкого к нулю. При прерывной укладке между частицами заданных фракций зерна промежуточных фракций отсутствуют.

Плотность упаковки снижается с уменьшением размера частиц дисперсной системы. Это связано со значительным увеличением общей площади поверхности и порошка и как следствие, с резким возрастанием сил сцепления между частицами. Частицы меньших размеров характеризуются большим числом точек контактов между собой по сравнению с крупными частицами, что способствует увеличению арочных образований и формированию более рыхлых порошковых систем с меньшей плотностью упаковки [55].

Моделированию порошковых систем, базирующемуся на «непрерывной», так называемой апполониевой укладке частиц, уделено достаточно большое внимание. В частности, в работах [57–59] описано математическое моделирование непрерывной укладки полидисперсных систем. При этом показано, что плотность укладки может достигать значения более 0,95. Для расчета «непрерывной» укладки используют аналитические выражения, предложенные Фуллером (1.4) или Андерсоном (1.5):

$$A = 100 - 100 \sqrt{\frac{d_i}{D}}, \% \quad (1.4)$$

где  $A$  – содержание фракции, прошедшей через сито с размером ячейки  $d$ , мм, выраженный в масс. %;

$d_1$  – размер ячейки сита, мм;

$D$  – наибольший размер зерна в смеси, мм.

$$Y = 100 \left( \frac{d}{D} \right)^q, \quad (1.5)$$

где  $Y$  – содержание фракций с размером зерна меньше  $d$ , %;

$D$  – максимальный размер зерна, мм;

$q$  – показатель степени, определяемый экспериментально для конкретного типа порошка и условий прессования, лежащий в пределах от 0,33 до 0,5.

Реализация «непрерывной» укладки весьма приемлема для формирования структуру неформованных огнеупоров [60], наполнителей для сухих строительных смесей [61]. С практической точки зрения более приемлемой является «прерывная» укладка частиц. Оптимальный состав трехфракционных систем (с большим разрывом в размерах) примерно соответствует 60–65 % крупной фракции, 25–30 % средней и около 10 % мелкой [62, 63]. Применение той или иной схемы достижения плотной упаковки полидисперсных порошковых систем позволяет в значительной мере управлять свойствами изготавливаемых материалов.

По данным [55], для двухфракционной смеси предложено следующее уравнение нахождения оптимального количественного соотношения тонкой и крупной фракций:

$$\frac{a}{b} = \frac{\gamma}{\gamma_1} S \left( \frac{W_1}{S_1} - K \frac{r}{R} \right), \quad (1.6)$$

где  $b$  и  $a$  – оптимальное содержание тонкой и крупной фракции, %;

$\gamma$  и  $\gamma_1$  – плотность материала тонкой и крупной фракции;

$r$  и  $R$  – радиусы зерен тонкой и крупной фракции;

$W_1$  – относительный объем пустот (пористость) отдельно взятой тонкой фракции;

$S$  и  $S_1$  – относительная плотность упаковки тонкой и крупной фракции в отдельности (т.е.  $S_1 = 1 - W_1$ );

$K$  – константа, определяемая экспериментально для данного типа порошка.

С учетом выражения 1.6 плотность упаковки возрастает при увеличении соотношения размеров тонкой и крупной фракции при их соответствующем оптимальном содержании 30 % к 70 %, что подтверждается практическими экспериментальными исследованиями.

Коэффициент упаковки можно увеличить, если в промежутках между частицами основной фракции поместить частицы второй монофракции. Диаметр второй монофракции должен удовлетворять условию:

$$D_2 \leq 0,15D_1 \quad (1.7)$$

Дальнейшим шагом можно рассматривать размещение третьей монофракции между частицами первой и второй монофракции. Последняя фракция может быть полифракционной [64].

В общем виде, диаметр заполняющих фракций по отношению к диаметру основной (первой) фракции будет определяться из выражения:

$$D_n = 0,15D_{n-1} = (0,15)^{n-1}D_1 \quad (1.8)$$

При этом считается, что каждая следующая дополнительная фракция будет заполнять в порошке оставшуюся пустоту с одним и тем же коэффициентом упаковки  $\delta = 0,635$ .

Другой подход создания плотной упаковки полидисперсных порошков, описанный в работах [65–67], основан на использовании прерывистого фракционного состава, отличающийся тем, что пустое пространство, образованное крупными зернами, заполняется не одной частицей максимально возможного размера, а многими меньшими частицами одинакового диаметра. В заданный объем «максимально плотно укладываются сферы радиуса  $r_0=r_{\max}$ , затем промежутки между ними заполняются сферами  $r_1 < r_0$  с таким расчетом, чтобы в каждый промежуток между сферами  $r_0$  входила не одна, а несколько частиц  $r_1$ » [68–69]. Это условие «должно обеспечивать большую термодинамическую устойчивость получаемой упаковки по сравнению с апполониевой» [68–69]. В такой модели получено выражение для объемной плотности (доли

пространства, занимаемого частицами)  $\phi_n$  при последовательном  $n$ -кратном заполнении объема:

$$\phi_n = \phi_0(1 + \sum_{k=1}^n (1 - \phi_0)^k \mu(r_k/r_{k-1})), \quad (1.9)$$

где  $\phi_0$  – плотность укладки сфер максимального радиуса,

$\mu(r_k/r_{k-1})$  – поправочный коэффициент, определяемый путем численных экспериментов по плотной укладке частиц двух различных радиусов, и учитывающий тот факт, что не весь объем пустот между сферами доступен для заполнения. Формула (1.9) позволяет оценить объемную плотность композиционного материала.

В работах [70, 71] рассмотрена система моделирования плотных упаковок с наночастицами, вводимыми в шихту карбида вольфрама при создании твёрдого сплава ВК8. На рисунках (1.5–1.6) приведены некоторые виды плотных упаковок при различных способах заполнения объёма.

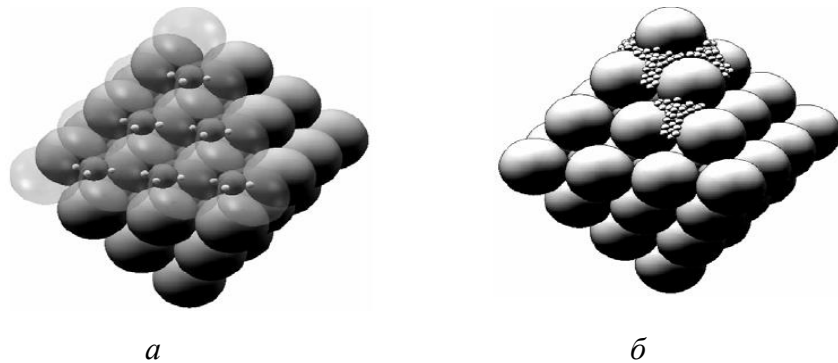


Рисунок 1.5 – Пирамидальная упаковка: *a* – классическая упаковка; *б* – фрагмент переуплотнённой упаковки "забивкой" [70, 71]

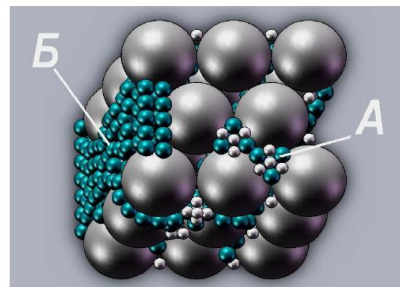


Рисунок 1.6 – Тетрагональная упаковка: А – область классической упаковки; Б – область переуплотнения забивкой"[70, 71]

В технологии технической керамики чаще всего решение задачи нахождения наиболее плотной упаковки сводится к моделированию и расчету двухфракционных или так называемых бимодальных одно- двух компонентных порошковых систем [72–74]. Исследованы закономерности уплотнения бимодальных порошков карбида кремния с размером зерен 120, 100, 50, 28, 20, 5, 1 мкм. Полученные экспериментальные данные сравнивают с расчетными значениями плотности упаковки для частиц шарообразной формы по уравнению, предложенному в работе [75, 76]:

$$V = V_2 - (V_1 - V_2) \exp \left[ 0,25 \left( 1 - \frac{d_1}{d_2} \right) \right], \quad (1.10)$$

где  $V_{1,2}$  – величины объемных концентраций долей фракций бинарной порошковой смеси,

$d_1, d_2$  – размер частиц порошка бинарной смеси.

Показано, что объемная концентрация расчетной и экспериментальной бинарной смеси порошков асимптотически приближается к максимуму при отношении диаметров частиц  $d_1/d_2 \geq 20$ , при оптимальном содержании мелкодисперсной фракции от 30 до 40 %, что согласуется с общепринятыми представлениями о достижении плотной упаковки «прерывных» порошковых систем.

Значительный интерес представляют описанные в работе [77] исследования получения технической керамики на основе бимодальных порошковых смесей оксида алюминия  $Al_2O_3$ , содержащих ультрадисперсные порошки. Повышение плотности упаковки достигается за счет введения оптимального количества ультрадисперсных добавок в зависимости от соотношения размеров крупной и мелкой фракции. Расчет оптимального содержания ультрадисперсной фазы в бимодальной смеси проводили [78, 79] по формуле 1.11.

Единичный объем ( $V_c$ ) фрагмента структуры керамики с бимодальным распределением частиц по размерам ( $d_m$  и  $d_f$ ) может быть определен из простого соотношения:

$$V_c = k_m \cdot V_c + (k_p \cdot V_c - k_f \cdot V_c), \quad (1.11)$$

где  $k_m$  – объемная доля матричных частиц  $d_m$ ;

$$k_p = 0,20776 \cdot \left(\frac{d_m}{2}\right)^3 - \text{объемная доля пор между крупными частицами } d_f.$$

Аналогичные задачи определения оптимального соотношения УДП и крупной фракции решались в работе [80]. Предложенное соотношение, позволяющее рассчитать объем добавок ультрадисперсной фракции бимодальной смеси, имеет вид:

$$V_f = \frac{v_m - v_0}{v_f + v_m - v_0}, \quad (1.12)$$

где  $v_m$  – удельный объем, определенный относительно плотности 100 % крупнокристаллической фазы  $Al_2O_{3m}$ ;

$v_f$  – удельный объем, определенный относительно плотности 100 % мелкокристаллической фазы  $Al_2O_{3f}$ ;

$v_0$  – истинный удельный объем.

В технологии строительной керамики вопросы, связанные с повышением плотности упаковки керамического материала, имеют немаловажное значение, особенно для полусухого способа формования изделий [81]. Решение данной задачи сводится не только к подбору теоретически обоснованного оптимального гранулометрического состава компонентов керамической шихты, но и при этом следует учитывать технологические особенности процессов формования и спекания, зависящего, в том числе, и от вещественного состава. Известно, что при производстве стеновых изделий на основе глинистого сырья полусухим способом формования применяют гранулирование шихты с последующим подбором оптимального гранулометрического состава, обеспечивающего достижения наиболее плотной упаковки [82–85]. Для получения плотно упакованной шихты используют как композиции на основе «непрерывного» состава, так и, чаще всего, «прерывного» гранулометрического состава, содержащего 3–4 взаимодополняющие фракции. Керамическая шихта содержит некоторое количество связующей жидкости и, в целом, представляет собой трехфазную систему: твердое вещество – связующая жидкость – газ (воздух). Относительные объемы каждой из фаз можно выразить через общепринятые, легко измеряемые величины:  $\rho_{\text{общ}}$  – общую плотность материала,  $\gamma_{\text{ТВ}}$  и  $\gamma_{\text{Ж}}$  истинную плотность соответственно твердого вещества и

связующей жидкости. Долю объема системы, занятой твердой фазой, удобно выражать через безразмерный коэффициент  $K_{\text{ТВ}}$ , который обычно называют относительной плотностью или коэффициентом упаковки:

$$K_{\text{ТВ}} = \frac{\rho}{\gamma_{\text{ТВ}}}, \quad (1.13)$$

где  $\rho$ —общая плотность (насыпная, кажущееся плотность);

$\gamma_{\text{ТВ}}$ —истинная плотность (удельный вес) твердого вещества.

Если шихта состоит из нескольких минеральных компонентов, следует принимать среднюю плотность, которая может быть определена экспериментально или рассчитана по формуле аддитивности удельных объемов:

$$\frac{100}{\gamma} = \sum \frac{a_i}{\gamma_i}, \quad (1.14)$$

где  $a_i$  — весовое содержание каждого компонента, %;

$\gamma_i$  — истинная плотность компонента.

Помимо плотности упаковки шихты на основе глины значительное влияние на свойства готовой продукции оказывает содержание временной связки и технологические особенности полусухого прессования (давление прессования, время и место приложения нагрузки и т.д.) [86–88].

Отмечено, что получение плотноупакованных систем с использованием грубозернистых компонентов позволяет значительно снизить усадку керамических изделий и оптимизировать процесс спекания. В работе [89] описана методика численного моделирования пористости прессовки из глиняного порошка с добавками зернистого компонента прерывного зернового состава. При этом показано, что уплотнение глинистого и грубозернистого компонента шихты происходит по-разному. Пластичная глина выполняет роль технологической связки и ее целесообразно вводить в шихту в виде наиболее тонкой фракции, заполняющей пространство между частицами грубозернистого компонента.

Расчет пористости прессовки произведен с учетом предположения, что зерна заполнителя замещают объем глинистого компонента в прессовке, не влияя на изменение пористости его оставшейся части. Пористость такой прессовки  $\Pi$  может быть рассчитана по формуле [89]:

$$\Pi = \frac{V_n}{V} = 1 - \frac{\rho}{\gamma_{ТВ}} = 1 - K_{ТВ} \quad (1.15)$$

где  $V_n$ —объем пустот (пор) в материале;

$V$ —полный объем материала

$\rho$  — общая плотность (насыпная, кажущееся плотность спрессованного или обожженного изделия);

$\gamma_{ТВ}$  — истинная плотность (удельный вес) твердого вещества.

$K_{ТВ}$ —коэффициент упаковки.

Общая плотность прессовки (включая поры)  $\rho$  рассчитывается по формуле [89]:

$$\rho = \frac{1}{(m_3/\rho_3 + (1-m_3)/\rho_{Г})}, \quad (1.16)$$

где  $m_3$  — массовая доля заполнителя в прессовке,

$\rho_3$  — плотность заполнителя в прессовке;

$\rho_{Г}$  — плотность глины в прессовке.

Плотность прессовки без пор  $\rho_k$  (компактного материала, истинную плотность твердого вещества  $\gamma_{ТВ}$ ) рассчитывается [89] по формуле:

$$\rho_k = \frac{1}{(m_3/\gamma_3 + (1-m_3)/\gamma_{Г})}, \quad (1.17)$$

где  $\gamma_3$  — плотность заполнителя без пор (компактного материала);

$\gamma_{Г}$  — плотность глины без пор (компактного материала).

При этом метод статистического анализа зависимости пористости от дисперсности и количества заполнителя в керамической массе показал, что экспериментальные данные достаточно хорошо описываются математическими зависимостями с точностью, принятой в практических расчетах [89].



## 1.5 Расширение сырьевой базы для производства строительных композиционных материалов

В качестве вторичного сырья при производстве керамических материалов используются различные отходы, накопившиеся на металлургических, машиностроительных, химических заводах, ТЭЦ, ГРЭС, горно-обогатительных комбинатах, вскрышные глины угольных разрезов и т.д.

Перспективными отходами промышленности для использования в качестве основного компонента керамической массы являются многотоннажные техногенные продукты с высоким содержанием свободного оксида кремния и оксида кальция. Количественное содержание и гранулометрический состав кварца, содержащегося в составе керамических масс, оказывает значительное влияние на процессы спекания, фазообразования и формирования структуры в процессе обжига [90]. Керамические массы с высоким содержанием свободного оксида кремния, как правило, спекаются при достаточно высоких температурах. Следовательно, для понижения температуры и активации процессов спекания требуется введение в керамические массы специальных флюсующих компонентов (плавней), обеспечивающих образование значительного количества жидкой фазы [91–93]. При изготовлении масс в качестве грубозернистых компонентов применены [94–98] непластичные виды сырья на основе кварц-полевошпатового песка. В качестве связующего вещества между зернами использованы глины и легкоплавкие связки из смеси глин (размер частиц менее 0,14 мм) со стеклобоем (размер частиц менее 0,063 мм) в количестве 20–50 %. Отмечено, что кварц - полевошпатовый песок, представляющий собой смесь из зерен кварца (30–40 %) и полевого шпата (60–70 %) плотной стекловидной структуры проявляет заметный плавнеобразующий эффект при температурах выше 1000 °С. При обжиге кварц-полевошпатового песка усиливается кристаллизация анортита, упрочняющего керамический черепок.

Разработанная технология производства клинкерной керамики [99, 100] позволяет использовать местное сырье полиминерального состава с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 80 %, из них свободного кварца до 70 %.

По данным работы [101–103] установлено, что для получения керамических изделий низкотемпературного обжига в системе «вскрышная глинистая порода – кварц-

полевошпатовый продукт» лучшие результаты по механической прочности достигаются при содержании кварц-полевошпатового продукта до 30 %.

В работах [103, 104] представлен обобщенный анализ экспериментальных данных по спеканию кварцевой керамики, влиянию режимов термообработки на её физико-технические свойства, а также рекомендации по технологии обжига керамических изделий из материала на основе кварцевого стекла и кварц-полевошпатовых отходов. Установлено, что применение обеспыливания позволяет получить плитки, близкие по физико-механическим характеристикам к заводской массе, и, кроме того, исключить из состава массы известь, уменьшить количество кварцевого песка, требующего помола.

Авторы [105] исследовали возможность использования кремнеземсодержащего минерального сырья – кварцевого песка и песчаной опоки, «хвостов» обогащения вермикулитовых и апатит-нефелиновых руд для производства керамических материалов и изделий из них.

Изучено [106–107] влияние золы легкой фракции на фазовые превращения при обжиге керамических плиток на основе отходов обогащения. Установлено, что при температуре обжига с 1050 до 1100 °С происходит оплавление полевого шпата, аморфизированных глинистых веществ и стеклофазы золы, представленной сферическими частицами и частицами сложной формы. Наблюдается оплавление некоторых зерен кварца по трещинам и краям.

Приведены [108] результаты исследований возможности использования кварцитов минеральных сырьевых ресурсов Узбекистана, в частности, жильных кварцитов Лянгарского месторождения, для разработки состава и технологии производства динасовых огнеупорных материалов на их основе. При температуре около 900 °С образуется богатый кремнеземом расплав, который растворяет кварц и метакристобалит, а из насыщенного расплава выкристаллизовывается тридимит.

Проведенные исследования [109, 110] показали, что при температуре обжига 1150 °С зерна полевого шпата в кислотоупорах изменены очень слабо, главным образом, только остеклованы по краям.

В центральных частях таких зерен сохраняются остатки полевого шпата с оптическими свойствами. Повышение температуры обжига до 1200 °С способствует

увеличению содержания стекла. При температуре обжига 1250 °С зерна полевого шпата полностью замещены стеклом, пронизанным игольчатыми кристаллами муллита.

Применение техногенного сырья с высоким содержанием оксида кальция обусловлено образованием в процессе высокотемпературной обработки различных силикатов кальция, в том числе волластонита  $\beta\text{-CaSiO}_3$ , способствующих формированию структуры керамического материала с высокими эксплуатационными характеристиками [111–114]. Игольчатоволокнистый габитус кристаллов волластонита с длиной иглы 20–200 мкм, сохраняющийся при температурах нагрева до 1000–1100 °С, определяет возможность использования волластонитовых пород, как структурообразующей добавки армирующе-упрочняющего действия для получения керамических материалов с повышенной прочностью [111–114].

В работе [115] исследованы условия спекания материалов системы  $\text{CaO-SiO}_2$  и их влияние на свойства, контролирующие процесс спекания. Так, по данным [116–118], экспериментально доказано, что введение волластонита в составы керамических масс снижает влажностное расширение изделий. Волластонит устраняет отрицательную роль оксидов  $\text{R}_2\text{O}$  на влажностное расширение. Очевидно, щелочные оксиды не вступают в реакцию с волластонитом при температуре 1050 °С, а способствуют растворению в расплаве аморфных продуктов разложения глинистых минералов. Волластонит при этом создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема. Определяющее влияние на армирующее действие волластонита оказывает его взаимодействие с матрицей.

С увеличением в составах керамических масс тугоплавкого волластонита при температуре обжига изделий 1000 °С общий уровень пористости увеличивается, что приводит к значительному росту водопоглощения. Чрезмерное усиление прочности его связи с матрицей уменьшает армирующее действие (увеличивает различия между значениями прочности на изгиб и сжатие). Повышение содержания волластонита приводит к изменению структуры, что связано с образованием бесконечного кластера из частиц наполнителя (частицы наполнителя соприкасаются между собой). Как и для шарообразных частиц, это происходит при содержании 40–50 % наполнителя (наблюдается изменение характера свойств в зависимости от содержания наполнителя) [119].

В результате проведенного исследования [120–122] установлено, что модуль упругости волластонитовых материалов увеличивается с ростом температуры спекания от 800 до 1150 °С. Коэффициент Пуансона заметно уменьшается при повышении температуры от 800 до 900 °С – в пределах от 0,28 до 0,22, а далее остается практически неизменным и равным в среднем 0,23.

Волластонит может быть использован для разработки составов масс электрокерамики с высоким физико-механическими и диэлектрическими свойствами. Высококачественный волластонит значительно улучшает физико-механические свойства керамических материалов. Так, уменьшается их усадка, что очень важно при изготовлении электротехнической керамики, увеличиваются механическая прочность и термостойкость [123].

Высокая дефицитность природного волластонита способствует развитию методов синтеза волластонита из природного и техногенного сырья. Для осуществления синтеза волластонита выбран метод твердофазного взаимодействия, как наименее энергоемкий и протекающий при относительно низких температурах [124]. В работе [125] предложен состав шихты и технологические режимы твердофазного синтеза волластонита ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>) с использованием карбоната кальция и жидкого стекла. Твердофазовый синтез волластонита из природного сырья (кварцит, мел) полностью протекает при температуре 1050–1080 °С. Изготовление образцов керамической футеровки осуществлялось с использованием кремнегеля в качестве связующего. Получены керамические изделия, по эксплуатационным характеристикам пригодные для изготовления огнеупорных элементов литейной оснастки в алюминиевой промышленности.

По мнению авторов [126], введение волластонитового продукта, синтезированного из фосфогипса (с преимущественным содержанием псевдоволластонита 43 %), в состав плиточных масс позволяет получать керамические плитки при скоростных режимах сушки и обжига на поточно-конвейерных линиях.

По данным работ [127–129], использование волластонита, синтезированного из кремнеземистого известняка, предпочтительнее при изготовлении спеченных высокопрочных изделий с малым влажностным расширением, таких как санитарный и электроизоляционный фарфор, фасадные плитки. При обжиге волластонитсодержащих масс происходит образование упрочняющих масс (анортита и муллита), соотношение

которых зависит от количества введенного волластонита. Изделия отличаются малой усадкой за счет образования в керамической массе каркаса из разнонаправленных кристаллов волластонита, препятствующих изменению первоначального изменения.

Установлена возможность применения вторичных материальных ресурсов содового производства для синтеза волластонита. Добавка в массы синтетического волластонита улучшает свойства и внешний вид образцов (глазурь лучше растекается по плитке). Плитки имели водопоглощение 14–15 %, предел прочности при изгибе 12–15 МПа, усадку 1,4–2,4 % [130].

Высокая прочность керамики [131] на основе малопластичных кислых и полукислых глин и шлаков доменного производства объясняется возникновением кристаллов муллита и волластонита, что подтверждается структурным анализом. Авторами [132] рассматриваются основные закономерности изменения свойств керамических образцов, полученных из составов на основе комбинаций суглинка, шихт из тугоплавких глин и высококальциевого металлургического шлака.

В исследованиях [133] в качестве исходных компонентов изучены отходы добычи медной руды Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) и шлак Ангренского химико-металлургического завода (АХМЗ). Результаты исследования фазового состава образцов шлака АХМЗ показали, что он состоит в основном из кварца и волластонита. По данным [134, 135], применение известковистых глин для производства светлоокрашенных керамических изделий перспективно и экономически выгодно. Кроме того, в таких породах одновременно присутствуют оксиды кремния и кальция, в результате взаимодействия которых при обжиге образуется волластонит, способствующий улучшению эксплуатационных свойств изделий.

По мнению авторов [136], применение нефелинового шлама для получения керамических пигментов с различными кристаллическими структурами экономически целесообразно. Синтезированные пигменты устойчивы к высоким температурам, действию расплавов флюсов и глазурей. Их можно рекомендовать в дополнение к пигментам спектральных цветов, а так же для объемного окрашивания керамических масс и глазурей

В работе [137] изучена возможность получения строительной керамики на основе «хвостов» обогащения вермикулитовых и апатит-нефелиновых руд. В результате получены керамические массы, перспективные для производства керамических плиток

и кирпича с улучшенными физико-механическими характеристиками. Исследования [138–140] подтвердили, что в массе с повышенным содержанием высококальциевого отхода с увеличением соотношения  $RO:R_2O$  происходит появление крупнокристаллической структуры, основной кристаллизующейся фазой которой является анортит.

В результате проведенных исследований [141, 142] выявлены зависимости процесса формирования структуры керамических материалов на основе масс с использованием высококальциевых отходов химической водоочистки и литийсодержащего минерализатора. Установлено образование анортита  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  путем взаимодействия метакаолинита (продукта дегидратации глинистого вещества) непосредственно с  $CaCO_3$  на стадии твердофазовых процессов при температурах 700–800 °С, а при более высоких температурах при взаимодействии с  $CaO$  наряду с анортитом появляется геленит. Для вовлечения высококальциевого отхода в процесс твердофазового спекания в состав масс в качестве минерализатора вводили щелочесодержащие компоненты – отход обогащения свинцово-цинковых руд, нефелин-сиенит и др. Общее содержание щелочей не превышало 3 %.

#### **Выводы по главе:**

1. В теоретических моделях упаковки монодисперсных систем наибольшая плотность (0,74) достигается при гексагональном типе укладки частиц. В реальных монодисперсных системах реализуется так называемая случайная псевдоаморфная укладка частиц порошка со значением плотности упаковки, не превышающим 0,64.

2. Повышение плотности упаковки возможно в полидисперсных системах как «непрерывного», так и «прерывного» фракционного состав. Согласно теоретическим оценкам, наибольшая плотность упаковки, близкая к истинной плотности, достигается в системах с «непрерывной» укладкой частиц, хотя данная система является менее технологичной и трудно реализуемой на практике. Чаще для повышения плотности упаковки реализуют «прерывный» тип укладки, состоящий, как правило, из 2–3, реже 4 взаимно дополненных фракций с достижением значений плотности упаковки 0,76–0,92 и выше.

3. Моделирование плотности упаковки направлено на нахождение оптимального фракционного состава, обеспечивающего максимально плотную упаковку,

позволяющую направленно формировать структуру материала с высокими эксплуатационными характеристиками.

4. Реализация различных подходов достижения наибольшей плотности упаковки реальных керамических систем показывает, что плотность упаковки влияет не только на процессы, протекающие при формовании, но и обжиге керамической системы.

5. Для обжиговых композиционных керамических материалов на основе грубозернистых масс наиболее приемлемым является моделирование структуры композиционного материала по типу «наполнитель–матрица», позволяющее прогнозировать изменение структуры и свойств материала в зависимости от фракционного состава компонентов керамической массы.

## ГЛАВА 2 Методология работы. Методика экспериментальных исследований. Характеристика состава и свойств природных и техногенных сырьевых материалов

### 2.1 Методология работы

Структурно-методологическая схема, направленная на проведение исследований по получению композиционных керамических материалов из грубозернистых техногенных продуктов, приведена на рисунке 2.1.

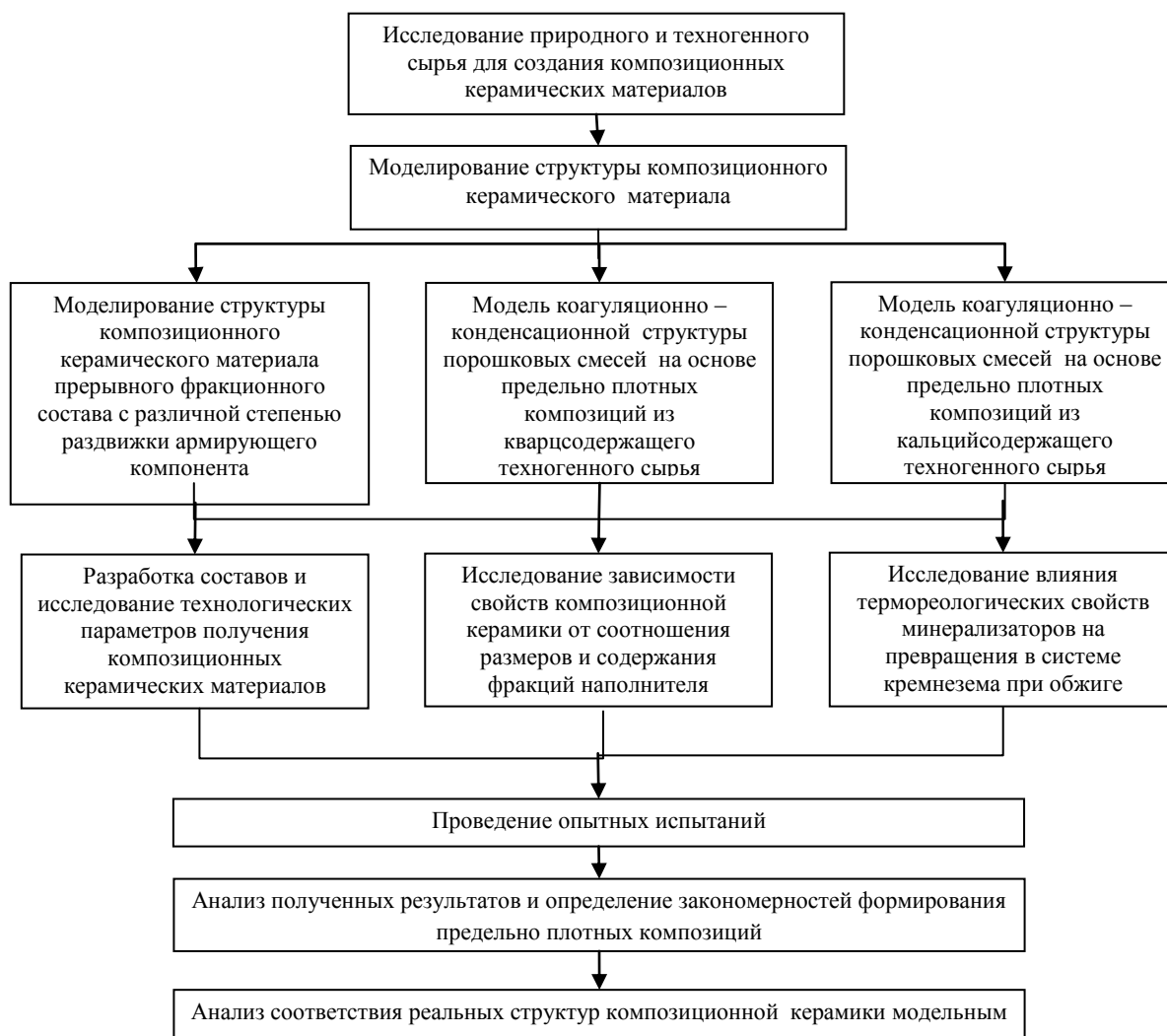


Рисунок 2.1 – Структурно-методологическая схема исследований



В работе перспективным принято направление создания максимально плотных упаковок композиционных керамических масс.

В соответствии с рабочей гипотезой, основой разработки обоснованного подхода к формированию плотных упаковок керамических композиционных материалов является моделирование различных вариантов структур композиционных материалов из многокомпонентных смесей. Выявление закономерностей формирования структуры композиционного материала с максимально плотной укладкой зерен из грубозернистого техногенного продукта с направленным получением заданных эксплуатационных свойств предполагается провести путем анализа соответствия реальных структур и свойств композиционной керамики их модельным аналогам и прогнозируемым характеристикам. На основе выявленных закономерностей получения керамических композиционных материалов на основе грубозернистых наполнителей предполагается проведение исследований по получению керамической плитки стеновой и цокольной в соответствии с требованиями ГОСТ 13996-93.

## **2.2 Методы исследований**

Методика исследований включала в себя на начальных стадиях исследование природного и техногенного сырья, сырьевых порошковых смесей и, далее, спеченных композиционных керамических материалов.

### **2.2.1 Методы исследований природного и техногенного сырья**

Исследование глинистого сырья проведено по ГОСТ 21216.0-93 «Сырье глинистое. Общие требования к методам анализа». Выбор техногенных продуктов ограничивался их химическим составом, преимущественно соответствующим диаграмме состояния  $\text{CaO-SiO}_2$  (рисунок 2.2).

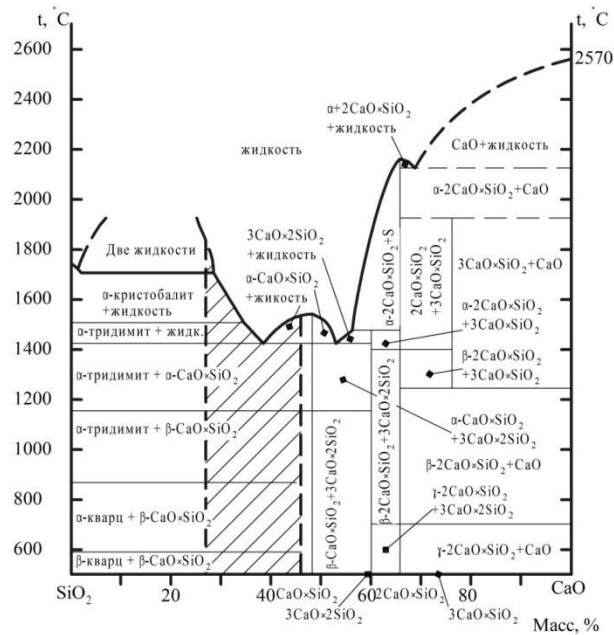


Рисунок 2.2 – Бинарная система кремнезем – оксид кальция (по Ранкину и Грею): заштрихованная область диаграммы соответствует исследованному в главе 3 диапазону молярного соотношению  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от 0,4 до 0,8

Выбор системы основывался на оценке теории и практики керамического производства, располагающей рядом принципов получения малоусадочных масс из различных кальциево-силикатных смесей.

### 2.2.2 Методы исследований сырьевых порошковых смесей и спеченных материалов

Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли на щековой дробилке ШД-6 и кольцевой мельнице ROCKLABS. Фракционирование сырьевых материалов проведено на ситовом анализаторе ВПТ 220. Оценка насыпной плотности проводили по стандарту ИСО 3923. Определение насыпной плотности после утряски проводили в соответствии со стандартом ИСО 3593. Определение истинной плотности  $\rho_{\text{ист}}$  осуществляли пикнометрическим методом.

Насыпную плотность в соответствии с ГОСТ 19440-94 определяли по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = m/V, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса порошка, г;

$V_1$  – объем емкости, см<sup>3</sup>.

По ГОСТ 25279-82 плотность после утряски определяли по формуле:

$$\rho_t = m/V, \quad (2.2)$$

где  $m$  – масса порошка, г;

$V$  – объем, порошка после утряски, см<sup>3</sup>.

Для удобства сопоставления плотности упаковок масс в зависимости от размера и соотношения фракций использовали расчетный коэффициент упаковки (относительную плотность), численно равный отношению насыпной плотности к истинной плотности твердого вещества по формуле:

$$K_{\text{ТВ}} = \rho_t / \rho_{\text{ист}}, \quad (2.3)$$

Для оценки спекания и свойств композиционной керамики готовили образцы методом полусухого прессования. Общую и огневую линейные усадки определяли по изменениям линейных размеров образцов после обжига на цилиндрах диаметром и высотой 30 мм по формулам:

$$Y_{\text{лин}} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где  $l_0$  – расстояние между метками на свежесформованном образце;

$l_1$  – расстояние между метками на сухом образце;

Водопоглощение образцов оценивали по массе воды, поглощенной в установленный срок полностью погруженным в воду обожженным образцом при атмосферном давлении, к массе того же образца, насыщенного водой в соответствии с ГОСТ 27180-2001.

Водопоглощение рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

где  $m_1$  – масса образца, насыщенного водой, г;

$m$  – масса обожженного образца, г.

Расчет кажущейся плотности спеченного образца осуществляли по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.6)$$

где  $m$  – масса образцов, г;

$V$  – объем образцов, см<sup>3</sup>.

Для определения морозостойкости применен стандартный метод попеременного замораживания и оттаивания образцов в специальных холодильных установках в соответствии с ГОСТ 27180-2001.

Испытание предела прочности при сжатии и изгибе спеченных образцов, а также связующей способности отформованных изделий проводили на гидравлическом прессе ПСУ–10 в испытательной лаборатории ООО Кирпичный завод «Песчанка» (г. Красноярск).

Предел прочности при сжатии  $R_{сж}$  образца вычисляли по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F}, \quad (2.7)$$

где  $P$  – наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, Н;

$F$  – площадь образца, см<sup>2</sup>.

Предел прочности при изгибе вычисляли по формуле:

$$R_{изг} = \frac{3Pl}{2bh^2}, \quad (2.8)$$

где  $P$  – нагрузка в момент разрушения образца, Н;

$l$  – расстояние между опорами, см;

$b$  – ширина образца, см;

$h$  – высота образца, см.

Оценку температуры и интервала спекания керамических масс устанавливали по водопоглощению спеченного керамического черепка.

### **2.2.3 Специальные методы исследования сырья и спеченных материалов**

Исследование структуры порошков и микроструктуры спеченных керамических материалов осуществляли с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения AxioObserver A1 Carl Zeiss. Изменение линейных размеров и усадки во времени от температуры фиксировали с помощью кварцевого дилатометра DIL 402C on 19 TASC 414-4 фирмы Netzch. Термогравиметрический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449 C on 18 TASC 414 – 4 фирмы Netzch. Рентгенофазовый анализ сырья, керамических смесей и спеченных образцов проводился на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Оценку механических свойств керамических материалов проводили на разрушающей машине W+B valler delend.

## **2.3 Исследование состава и свойств природных и техногенных сырьевых материалов**

Для получения керамических композиционных материалов в качестве материала матрицы оценена группа месторождений глинистого сырья, а материала наполнителя – техногенное сырье машиностроительных, обогатительных и металлургических отраслей Красноярского края.

### **2.3.1 Характеристика глинистого сырья**

В работе изучены глинистые месторождения, имеющие промышленное значение: суглинки Садового, Бадалыкского и Кубековского месторождений, глина Компановского месторождения. Минералогические типы исследованного глинистого сырья – суглинков и пластичной глины характерны для Сибирского региона.

Для сравнительной оценки фазовых и структурных превращений, происходящих на стадии формирования коагуляционных и кристаллизационных структур с минерализующими добавками и с целью установления более четких закономерностей вследствие незначительного содержания примесей оценен ряд мономинерального глинистого сырья: эталонный каолин Просяновского месторождения (ГОСТ 21287-55, Украина) и Черемшанского месторождений (Бурятия), бентонит черноморский (Красноярский край). Для оценки свойств выбранных объектов глинистого сырья и определения рациональных областей их применения в качестве компонента матрицы композиционных керамических масс исследован химический, минеральный и гранулометрический составы. Химический и минералогический состав исходного глинистого сырья представлен в таблице 2.1 и 2.2.

Сырье Садового месторождения по своему минеральному типу относится к группе полиминеральных пород и характеризуется содержанием глинистых минералов - монтмориллонита ( $d/n=1,530; 0,450; 0,255$  нм), каолинита  $d/n=(0,714; 0,357; 0,237$  нм) и гидрослюды ( $d/n=0,998; 0,447; 0,256$  нм), а также значительного количества примесей в виде кварца, отражающегося на дифрактограмме пиками  $d/n=0,334; 0,426; 0,182$  нм. В виде примесных минералов выявлены карбонаты и полевые шпаты.

Существенно иной минералогический тип выявлен для глины Компановского месторождения. Глина характеризуется достаточно высоким содержанием глинистых минералов (72 масс. %), а именно каолинита и гидрослюды. В незначительных количествах присутствуют примесные минералы кварца, полевых шпатов, слюды и прочих аксессуарных минералов.

Выполненный термический анализ основных глинистых объектов исследований глины Компановского и Садового месторождения (рисунок 2.3) подтвердил минералогический состав пород.

Наличие каолинита в компановской глине обуславливает эндоэффект при температуре 90–130 °С, связанный с удалением из минерала адсорбционной воды. Второй глубокий эндотермический эффект определяется процессом удаления из каолинита двух молекул конституционной воды, минимум которого приходится на 520–590 °С. Экзотермический эффект в 950–1020 °С связан с переходом  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и началом процесса образования муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

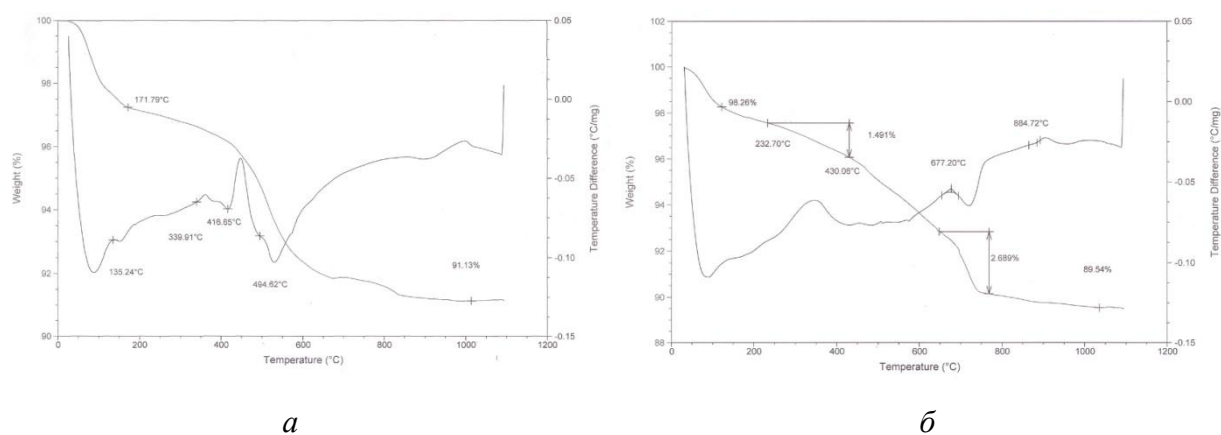


Рисунок 2.3 – Дериватограммы глин Компановского (а) и Садового месторождения (б)

Преимущественно сложенная глинистым минералом монтмориллонитом садовая глина характеризуется наличием серии эндотермических эффектов: при температуре 150–160 °С - удаление межслоевой воды, при 600–700 °С – разрыв связей с ОН, 800–900 °С – разложение кристаллической решетки монтмориллонита. Необходимо отметить, что за этим сглаживающим эндоэффектом обнаруживаются, предположительно, экзотермические эффекты образования новых кристаллических фаз: шпинели ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), муллита и кристобалита. Сглаживание эффекта можно отнести к развитию стеклофазы. Кроме того, эндотермический эффект в указанных пределах может быть связан с диссоциацией кальцита, содержащегося в глине в значительных количествах.

Анализ химического и минералогического состава других глинистых объектов исследований, представленных в таблицах 2.1 и 2.2, свидетельствует о мономинеральности просяновского каолина, характеризующегося содержанием основного глинистого минерала каолинита до 96 масс. % при незначительных количествах гидрослюда (1–15 масс. %) и кварца (3–15 масс.%). На диаграмме (рисунок 2.4) сырье Садового месторождения находится в области кирпичных глин. Глина компановская и просяновский каолин захватывают области их использования при производстве гончарных изделий, плиток для полов, огнеупорных изделий, что определяет перспективность их использования в качестве пластифицирующего компонента матрицы. Гранулометрический состав исходного глинистого сырья представлен в таблице 2.3. На рисунке 2.5 представлена тройная диаграмма с расположением глинистых пород, используемых в работе в качестве элемента матрицы.

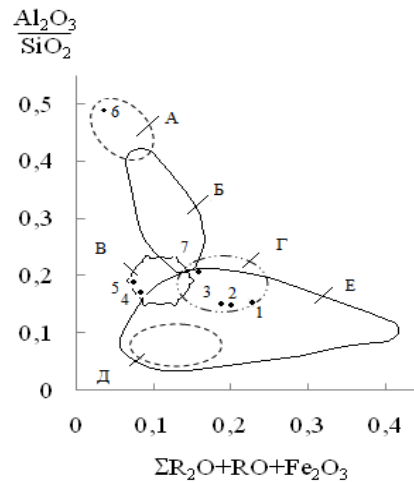


Рисунок 2.4 – Расположение исходных глинистых пород на диаграмме их применения в зависимости от химического состава (по А.И. Августинику). Области: А–каолины и глины для тонкой керамики и огнеупорных изделий; Б–глина для производства плиток для полов; В–гончарные глины; Г–черепичные глины; Д и Е–кирпичные глины. Точки: 1–суглинок садовый; 2–суглинок бадалыжский; 3–суглинок кубековский; 4–глина компановская; 5–каолин черемшанский; 6–каолин просяновский; 7–бентонит черногорский

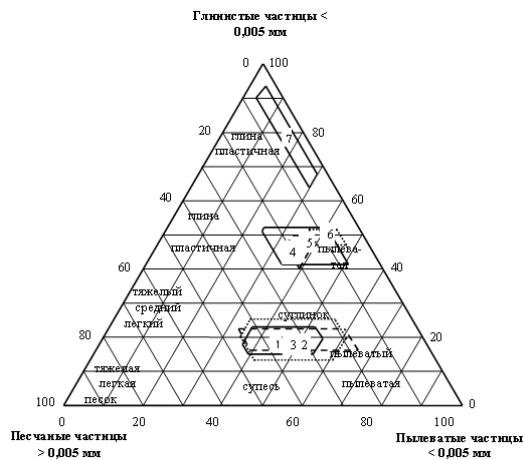


Рисунок 2.5 – Расположение исходных глинистых сырьевых материалов на диаграмме (В.В. Охотина) классификации глин по гранулометрическому составу: Точки: 1–суглинок садовый; 2–суглинок бадалыжский; 3–суглинок кубековский; 4–глина компановская; 5–каолин черемшанский; 6–каолин просяновский; 7–бентонит черногорский

С целью повышения достоверности экспериментальных исследований, поставленные в работе задачи решались на примере двух месторождений глинистого сырья различного минералогического типа: сугилка Садового и глины Компановского месторождений..



Таблица 2.1 – Химический состав исходного глинистого сырья, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.
Суглинок садовый	54,02	13,61	-	6,60	8,17	3,22	2,44	1,95	9,99
Суглинок бадалыкский	57,38	13,84	0,20	6,40	5,33	2,82	3,22	2,20	8,34
Суглинок кубековский	55,90	13,75	0,15	6,30	6,00	3,11	1,14	3,00	10,65
Глина компановская	66,65	16,02	0,18	2,88	0,50	1,50	1,00	0,56	10,71
Каолин черемшанский	66,80	20,05	-	2,40	0,84	0,40	1,00	2,75	5,76
Каолин просяновский	47,06	37,15	0,30	0,47	1,36	0,26	0,60	-	12,80
Бентонит черногорский	57,26	17,94	0,47	4,09	2,04	3,89	1,03	1,04	12,24

Таблица 2.2 – Минералогический состав исходного глинистого сырья, %

Наименование сырья	Содержание минералов									
	каолинит	монт-мориллонит	гидро-слюда	хлорит	Кварц	Полевой шпат	карбонаты	слюда	гидро-оксиды железа	Органическое вещество
Суглинок садовый	15-20	23-25	10-12	1-2	15-20	7-10	10-15	2-3	3-5	5-6
Суглинок бадалыкский	5	40-45	5-7	-	10-15	10-13	10-11	2-3	2-3	4-5
Суглинок кубековский	10-12	22-25	13-15	1-2	12-14	10-11	10-11	2-3	4-5	6-7
Глина компановская	45-47	-	25-27		5-6	5-7	3-5	4-5	2-3	3-5
Каолин черемшанский	55-65	-	12-15	-	13-15	5-6	1-2	4-5	-	-
Каолин просяновский	92-96	-	1-3	-	3-5	-	-	-	-	-
Бентонит черногорский	10-18	47-50	12-15	1-2	9-10	3-5	10-12	-	-	1-2

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав исходного глинистого сырья, %

Наименование сырья	Тип породы	Содержание частиц, %, размером, мм			
		Песчаные (1-0,05)	Пылеватые (0,05-0,005)	Глинистые менее (0,005)	В том числе глинистые менее (0,001)
Суглинок садовый	Суглинок средний	25,00 -47,00 (36,00)	37,14-55,86 (46,50)	15,86-22,66 (19,26)	9,86-13,66 (11,76)
Суглинок бадалыкский	Суглинок средний	18,00-45,00 (31,50)	32,03-66,14 (49,09)	12,46-23,80 (18,13)	10,12-14,25 (12,18)
Суглинок кубековский	Суглинок средний	19,54-46,23 (32,89)	34,65-59,08 (46,87)	13,24-24,55 (18,90)	11,14-19,78 (15,46)
Глина компановская	Глина	8,00-30,00 (19,00)	24,10-56,00 (40,05)	41,00-52,00 (46,50)	17,42-26,50 (21,96)
Каолин черемшанский	Глина	16,42-20,14 (18,28)	32,12-38,45 (35,29)	41,05-49,54 (45,30)	23,60-32,11 (27,85)
Каолин просяновский	Глина	8,12-14,14 (11,13)	36,12-49,15 (42,64)	48,12-52,12 (50,12)	31,00-27,00 (29,00)
Бентонит черногорский	Тяжелая глина	2,50-5,90 (4,2)	7,80-4,90 (6,35)	62,15-91,12 (76,64)	55,63-69,87 (62,75)

### 2.3.2 Характеристика отходов промышленности

Химический состав техногенных продуктов представлен в таблице 2.4. Расположение химического состава исследованных техногенных продуктов представлено на тройной диаграмме  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--}(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{F}^-, \text{п.п.п.})$  (рисунок 2.6). В качестве основных техногенных продуктов для использования в матрице композиционного материала выбраны промышленные отходы ряда машиностроительных и обогатительных предприятий, характеризующихся значительным содержанием свободного кремнезема и оксида кальция: «хвосты» флотации молибденовых руд, отработанные формовочные смеси литейных производств, нефелиновый шлам и др. Дериватограмма соответствующих кварцсодержащих сырьевых материалов представлены на рисунке 2.7.

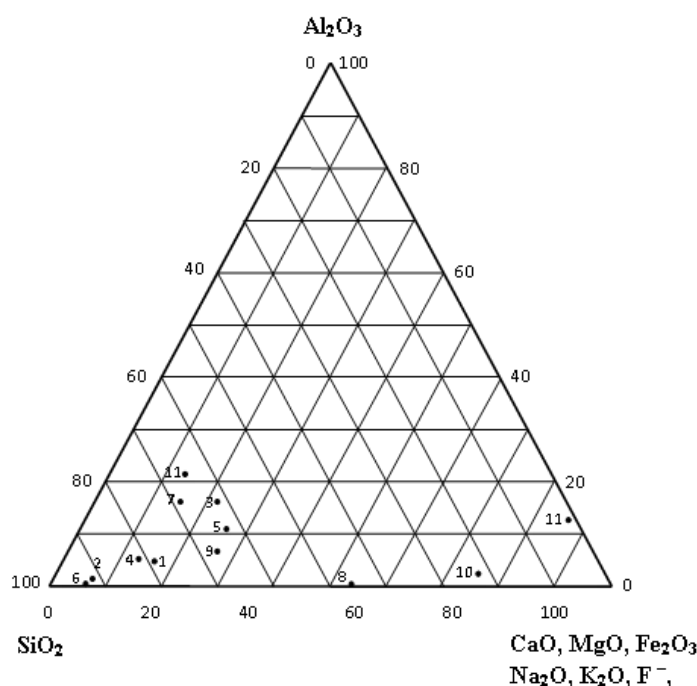


Рисунок 2.6 – Расположение составов отходов на тройной диаграмме  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--}(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{F}^-, \text{п.п.п.})$ : 1 – отработанная формовочная смесь литейных форм завод «Сибтяжмаш»; 2 – отработанная формовочная смесь литейных форм завод «Красмаш»; 3 – кварц-полевошпатовый сорский песок; 4 – хвосты флюоритовых руд (Чита); 5 – хвосты флюоритовых руд (Бурятия); 6 – бой литейных форм; 7 – сталеплавильный шлак; 8 – отходы газоочистки литейного производства; 9 – тарный стеклобой; 10 – шлам нефелиновый; 11 – смешанные отходы шламового поля алюминиевого производства; 12 – футеровка электролизеров

Таблица 2.4 – Химический состав техногенных отходов, масс. %

Наименование сырья	Содержание оксидов								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F <sup>-1</sup>	п.п.п.
Отработанная формовочная смесь ПО «Сибтяжмаш» (г. Красноярск)	79,17	3,63	6,97	2,89	1,67	1,85	0,62	-	2,55
Отработанная формовочная смесь завод «Красмаш» (г. Красноярск)	92,15	0,75	1,27	1,30	0,53	1,76	0,29	-	1,95
«Хвосты» обогащения молибденовых руд (сорские «хвосты»- республика Хакасия)	62,05	16,25	4,18	4,20	2,53	6,12	2,00	-	2,40
«Хвосты» обогащения флюоритовых руд (калангуйские «хвосты»- Читинская обл.)	80,29	4,11	1,15	3,23	1,11	0,49	1,78	3,33	3,80
«Хвосты» обогащения флюоритовых руд (кяхтинские «хвосты»- республика Бурятия))	63,32	10,38	5,19	5,89	1,25	0,60	3,40	3,99	5,66
Бой литейных керамических форм	93,52	-	0,75	0,56	0,40	0,15	0,17	-	2,68
Сталеплавильный шлак литейного производства	68,08	16,45	7,27	4,6	2,44	0,93	0,23	-	-
Отходы газоочистки литейного производства	46,98	-	47,78	2,67	0,56	1,72	0,29		
Тарный стеклобой	67,40	5,81	1,56	8,59	2,00	12,70	2,00	-	-
Нефелиновый шлак глиноземного комбината (г.Ачинск)	22,10	1,90	-	55,29	1,17	1,19	-	-	18,35
Смешанные отходы шламового поля алюминиевого производства	0,68	12,53	1,13	0,73	0,60	14,89	1,00	16,38	52,06
Отработанная шамотная футеровка электролизеров	65,64	20,85	2,78	0,90	0,86	2,21	2,14	2,53	2,09

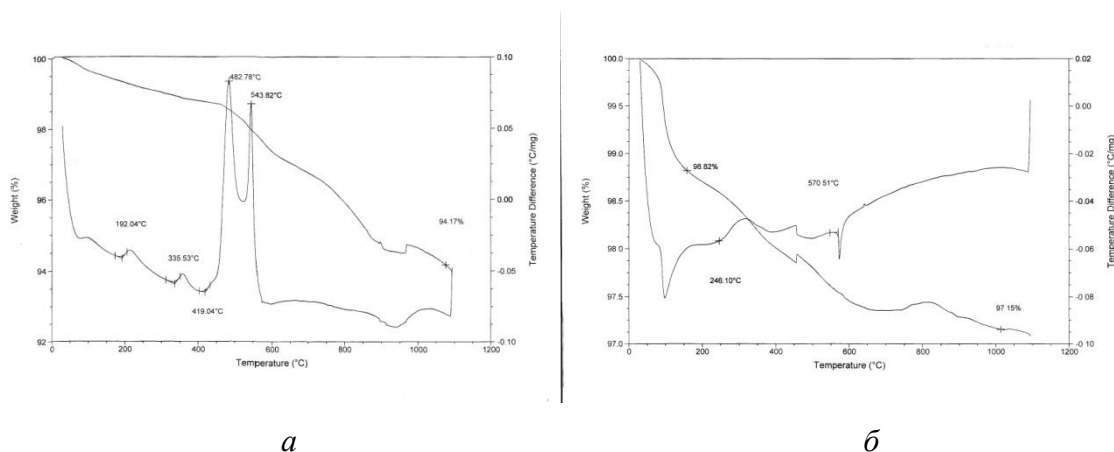
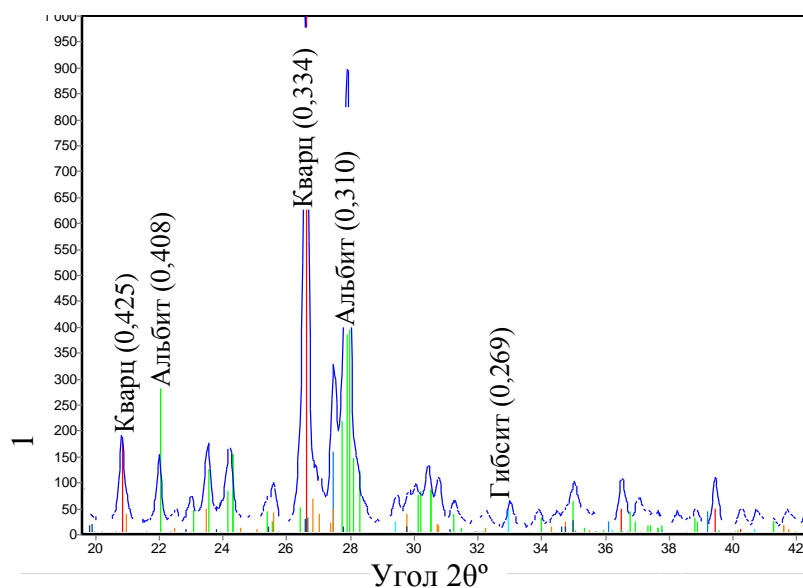


Рисунок 2.7 –Дериватограмма кварцосодержащих отходов: а –сорские «хвосты»; б–отработанная формовочная смесь

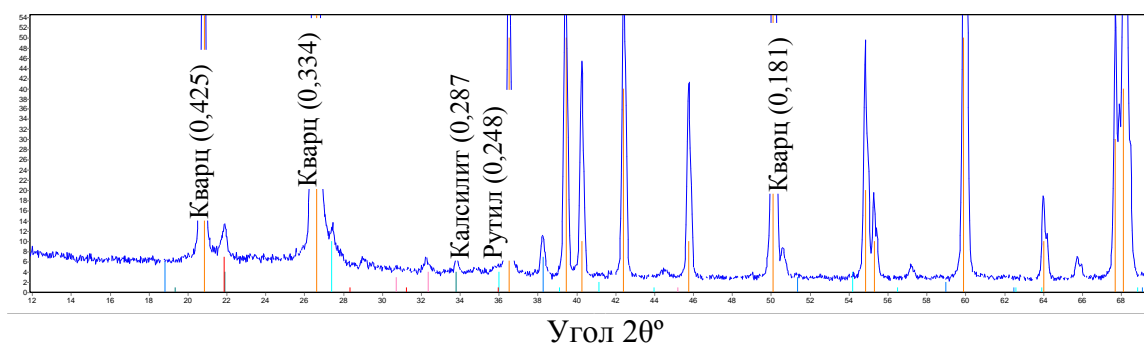
Сорские «хвосты» молибденового комбината, помимо кварца -  $d/n=0,334;0,426;0,181$ нм, представлены полевошпатовыми минералами: ортоклазом, альбитом и др. (рис. 2.8 а).

Отработанная формовочная смесь является отходом литейного производства машиностроительных предприятий. В зависимости от вида металла, толщины и массы стенок отливок в состав формовочных смесей входят в определенной пропорции неорганические (кварцевый песок, огнеупорная глина и др.) и органические материалы (каменноугольная пыль, опилки и др.). Анализ химического и минералогического состава отработанных формовочных смесей свидетельствует о преимущественном содержании в них  $\beta$ -кварца -  $d/n=0,426;0,334;0,181$ нм и кристобалита -  $d/n=0,404;0,284;0,248$  нм (рисунок 2.8 б).

Основной эндотермический эффект на термограмме отработанной формовочной смеси в 573 °С соответствует модификационным превращениям кварца, экзотермические эффекты при 510 и 870 °С определяют процесс окисления магнетита. Эндотермический эффект при 760 °С связан с диссоциацией кальцита (рисунок 2.7, б).



а



б

Рисунок 2.8 – Дифрактограмма кварцсодержащих отходов: а – сорские «хвосты»; б – отработанная формовочная смесь

Минералогически нефелиновый шлак представлен  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  -  $d/n=0,278$ ;  $0,274$ ;  $0,260\text{нм}$ ,  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  -  $d/n=0,278$ ;  $0,274$ ;  $0,260\text{нм}$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $d/n=0,268$ ;  $0,273$ ;  $0,194\text{нм}$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  -  $d/n=0,790$ ;  $0,286$ ;  $0,166\text{нм}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  $d/n=0,230$ ;  $0,228$ ;  $0,514\text{нм}$ ,  $\text{CaCO}_3$  -  $d/n=0,304$ ;  $0,228$ ;  $0,209\text{нм}$ , арагонитом -  $d/n=0,340$ ;  $0,198$ ;  $0,270\text{нм}$  (рисунок 2.9 и 2.10).

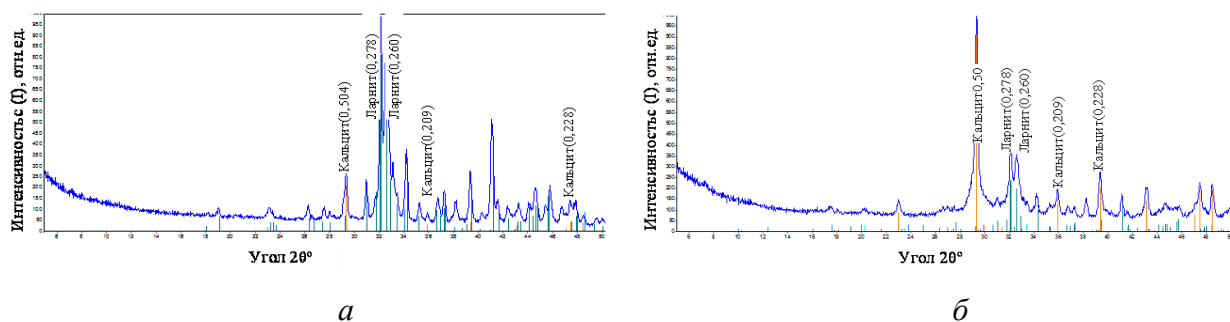


Рисунок 2.9 – Рентгенограммы нефелинового шлама: *а* – свежий продукт; *б* – лежалый продукт

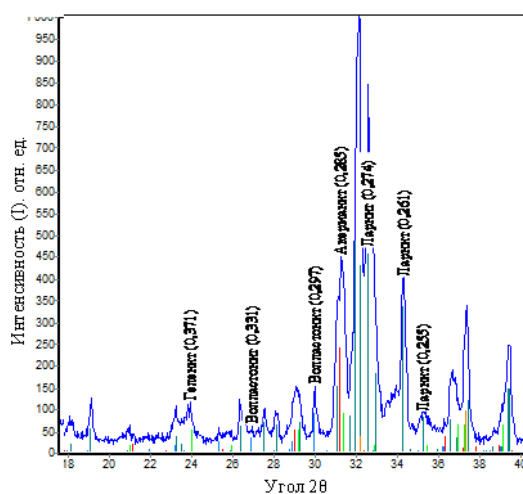


Рисунок 2.10 – Рентгенограммы обожженного лежалого нефелинового шлама

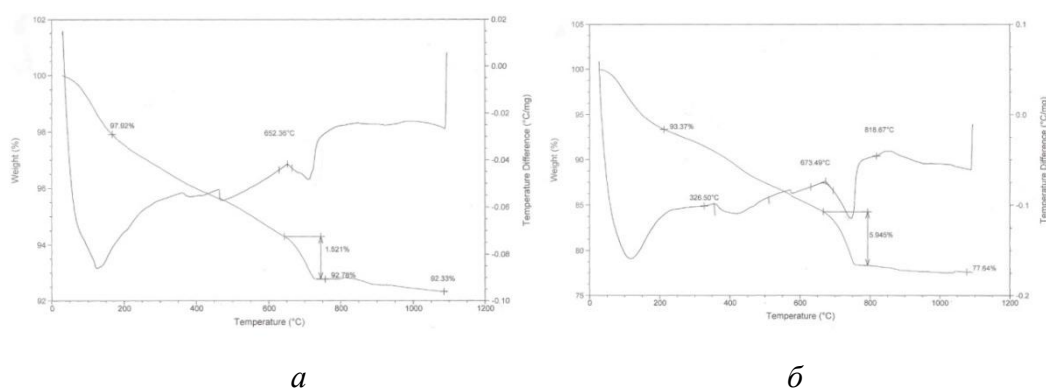


Рисунок 2.11 – Дериватограммы нефелинового шлама: *а* - свежий продукт; *б* - лежалый продукт

Анализ дериватограмм нефелинового шлама позволил выявить следующее. Эндотермический эффект при температурах 125 °С соответствует периоду удаления физически связанной воды. Химически связанная вода из гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов удаляется при температуре 450–500 °С, о чем

свидетельствует соответствующий эндотермический эффект. Существенный эндотермический эффект, а также значительная потеря массы исследуемых материалов (до 1,5–5,9 %) на кривых рисунка 2.11 свидетельствует о процессе разложения карбоната кальция, находящегося в шламе в существенных количествах. В качестве основной кристаллической фазы нефелинового шлама выступает нерастворимый в воде двухкальциевый силикат, образуемый в процессе спекообразования. Анализ дифрактограмм лежалого и свежего нефелинового шлама свидетельствует о существенном увеличении количества карбоната кальция по мере нахождения шлама в отвалах за счет естественной гидратации двухкальциевого силиката  $C_2S$ .

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа (рисунок 2.7–2.8 ) позволили выявить содержание основных кристаллических фаз в нефелиновом шламе, колеблющееся в зависимости от условий и времени его хранения, а именно (масс.%) : двухкальциевый силикат –от 86 до 46; алюмосиликаты натрия и кальция -4–11; гидросиликаты кальция- 4–5 %; карбонаты кальция- 5–40

Представленные в таблице 2.5 данные свидетельствуют, что в процессе обжига лежалого нефелинового шлама образуются кристаллические фазы волластонита, геленита, акерманита.

Таблица 2.5 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженном лежалом нефелиновом шламе

Кристаллические фазы	Содержание кристаллических фаз, масс.%
Ларнит	69,0
Волластонит	10,3
Акерманит	9,57
Геленит	8,97
Оксид кальция	2,11

Этот факт дает основание предположить, что на стадии спекания керамических масс с наполнителем из зерен нефелинового шлама будет происходить новообразование упрочняющих кристаллических фаз (анортит, геленит, волластонит) не только в структуре матрицы и на поверхности соприкосновения зерна и матричного материала, но и внутри зерен нефелинового шлама.



**Выводы по главе:**

1. Анализ химического, минералогического и гранулометрического состава месторождений глинистого сырья Красноярского края свидетельствует о возможности их использования в качестве пластифицирующего компонента матрицы в композиционных массах с грубозернистыми отходами. Экспериментальные исследования целесообразно проводить с использованием глины Компановского и суглинка Садового месторождений, имеющих промышленное значение.

2. Анализ химического, минералогического и гранулометрического состава техногенного сырья Красноярского края позволил спрогнозировать их применение в качестве сырьевых компонентов в керамических композиционных массах. Перспективными отходами для получения керамических композиционных материалов выбраны грубозернистые непластичные отходы системы  $\text{CaO-SiO}_2$ : с высоким содержанием свободного оксида кремния (кварца) – отработанные формовочные смеси, сорские «хвосты» и с высоким содержанием оксида кальция – нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината. Их использование в качестве армирующего наполнителя композиционного керамического материала возможно в сочетании с матричным материалом на основе пластифицирующей добавки (глинистого компонента) и плавня (стеклобой), интенсифицирующего процесс спекания.

## **ГЛАВА 3 Исследование влияния фракционного состава керамических масс на структуру и свойства композиционных керамических материалов на основе техногенных продуктов**

### **3.1 Моделирование структур керамического композиционного материала**

В основу разработки модели композиционного материала положены следующие предпосылки:

- в состав композиционного материала входят два обязательных компонента: матричный материал и частицы грубозернистого наполнителя, распределенные по объему матричного материала;

- модель соответствует структуре композиционного керамического материала, упрочненного частицами;

- наполнитель, образованный частицами неправильной угловатой формы в соответствии со стандартом ИСО 3552 классифицирован как грубозернистый порошок;

- смесь минеральных частиц произвольной формы и размеров грубозернистого наполнителя принимается в первом приближении в виде шаров определенного диаметра;

- наполнителем композиционного материала приняты грубозернистые техногенные продукты, матрицей – пластичные глины и плавни;

- в моделях принята «прерывная» укладка наполнителя, при которой между частицами определенных заданных фракций зерна промежуточных фракций отсутствуют;

- предпочтительно в качестве наполнителя использовать порошки с большим размером частиц, так как, согласно полиструктурной теории, положение экстремума прочности композита будет смещаться в область больших значений объемного содержания наполнителя.

- необходимое количество матричного материала, обеспечивающего течение процессов формования и спекания, определяет структуру модели с раздвинутым каркасом наполнителя;

– роль матрицы заключается в обеспечении придания и поддержания формы, монолитности изделия и равномерного распределения армирующего компонента, при этом матрица воспринимает и перераспределяет прилагаемую к материалу нагрузку;

– в разрабатываемом материале силикатная керамическая матрица имеет хрупкий характер разрушения, связанный с возникновением и развитием трещин в процессе механического воздействия;

– роль наполнителя заключается в замещении части объема матрицы и формировании структуры композиционного материала за счет образования новых поверхностей раздела между наполнителем и матрицей, при этом наполнитель играет роль армирующего компонента, упрочняющего матрицу;

– механизм упрочнения зависит от формы, размеров и упруго-деформационных свойств наполнителя и заключается в торможении развития и движения трещин в материале матрицы;

– основными факторами, определяющими прочность композита с хрупкой матрицей, упрочненной частицами, является энергия разрушения, модуль упругости и размер трещин, зависящие от размера частиц наполнителя и его объемного содержания, степени связи на границе раздела, отношения модулей упругости материала матрицы и наполнителя, различия в термическом расширении материала матрицы и наполнителя, а также от уровня пористости изделия.

На рисунке 3.1 представлены разработанные модели композиционного керамического материала с различной степенью раздвижки частиц грубодисперсного наполнителя различного вещественного состава.

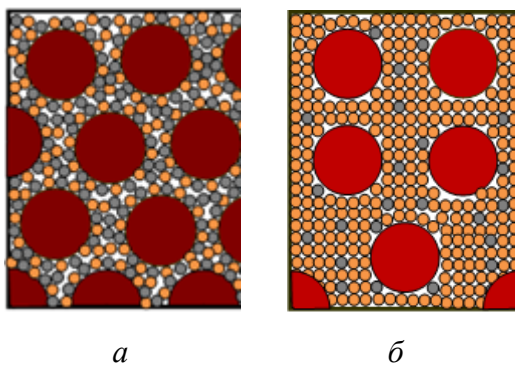


Рисунок 3.1 – Модели композиционного керамического материала: *a* – с низкой степенью раздвижки кварцевого наполнителя; *б* – с высокой степенью раздвижки наполнителя из нефелинового шлама

Степень раздвижки зерен армирующего наполнителя определяется вещественным составом керамических масс, зависящим от химического, минералогического и гранулометрического состава входящих в керамическую массу компонентов.

Исследования по разработке композиционных керамических материалов с использованием грубозернистых техногенных наполнителей на основе моделирования структуры композиций по типу наполнитель-матрица выполнены применительно к керамической фасадной плитке стенового и цокольного назначения, соответствующей требованиям ГОСТ 13996–93 «Плитки керамические фасадные и ковры из них. Технические условия», изготавливаемой методом полусухого прессования. Выбор данного способа компактирования керамических масс напрямую связан с поставленной задачей достижения максимально возможной плотности укладки зерен.

Граничными пределами основных эксплуатационных характеристик керамической плитки, предусмотренных стандартом, являются водопоглощение не выше 12 %, прочность при изгибе – не менее 18 МПа, морозостойкость – не ниже 40 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Кроме того, в исследованиях в качестве контролируемых параметров изменения структуры и свойств керамической плитки выбраны такие важные показатели, как предел прочности при сжатии, кажущаяся плотность, линейная усадка.

### **3.2 Разработка составов керамических масс на основе отходов промышленности с высоким содержанием свободного оксида кремния**

Объектами исследования выбраны высококварцевые отходы: отработанная формовочная смесь литейного производства и кварц-полевошпатовый песок Сорского молибденового комбината (сорские «хвосты»), содержащие значительное количество свободного кремнезема ( $\text{SiO}_{2\text{св}}$ ). На данном этапе исследований решалась задача максимального введения наполнителя в керамическую массу с получением композиционного керамического материала с высокими физико-механическими свойствами и минимальными объемными изменениями при обжиге. При этом учитывалось то обстоятельство, что керамические массы, содержащие грубозернистый наполнитель, состоящий преимущественно из свободного кремнезема ( $\text{SiO}_{2\text{св}}$ ), плохо прессуются и

практически не спекаются в процессе обжига. Компоненты и состав матрицы, обеспечивающей функцию технологической связки на стадии прессования был определен с учетом предварительных исследований и априорной информации (масс. %): глина пластичная – 50 и стеклобой – 50. На рисунке 3.2 представлена микрофотография матричного материала, содержащего 50 масс. % глины компановской и 50 масс. % стеклобоя. Спекание в матричном материале протекает при активном взаимодействии глинистого компонента и стеклобоя с образованием обширных переходных зон. Более полному и быстрому взаимодействию глины и стеклобоя, приводящему к образованию жидкой фазы, способствует их тонкое измельчение и равномерное смешивание. Глину и стеклобой измельчали до прохождения частиц через сито с размером ячейки менее 0,056 мм, наполнитель - до прохождения частиц через сито с размером ячейки менее 0,315 мм. Исследования проводили на образцах-цилиндрах высотой и диаметром 30 мм, полученных методом полусухого прессования при давлении формования 30 МПа и относительной влажности 10 масс. %. Обжиг осуществляли в муфельной печи при температуре 950 °С с изотермической выдержкой в течении 1 часа.

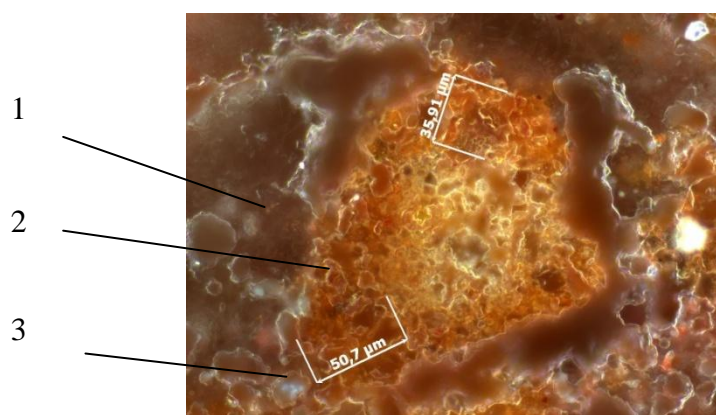


Рисунок 3.2 – Микрофотография спеченной матрицы: 1– глинистый компонент; 2–аморфная фаза стеклобоя; 3–зона взаимодействия глины и расплава стеклобоя

Контроль степени спекания керамических образцов проводили по показателям водопоглощения ( $W$ ), %, кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ), г/см<sup>3</sup>, линейной усадки ( $Y_{\text{лин}}$ ) и прочности при сжатии ( $R_{\text{сж}}$ ), МПа. Содержание отходов в керамических массах изменялось от 0 до 60 масс. %. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.3 и 3.4.

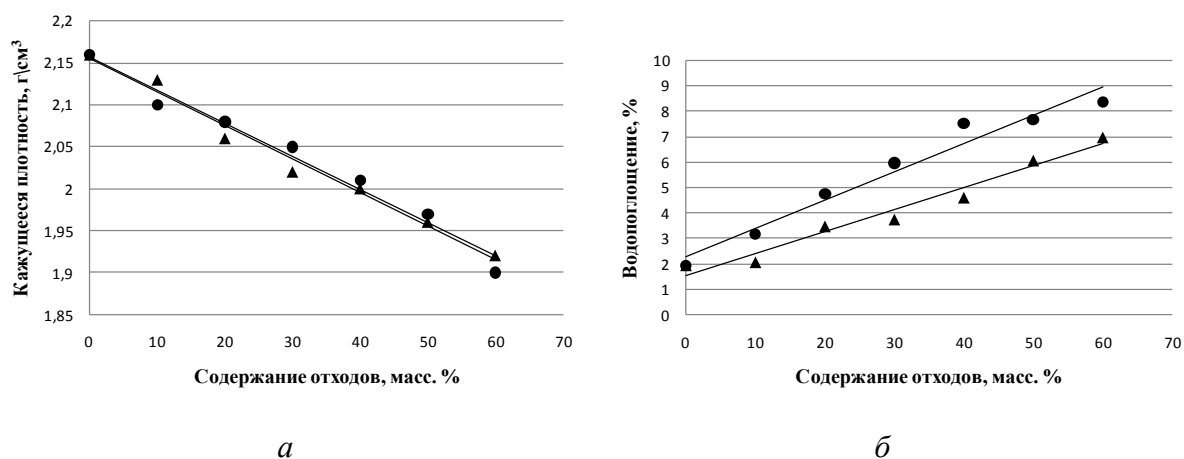


Рисунок 3.3 – Изменение кажущейся плотности (а) и водопоглощения (б) образцов от содержания отходов в керамической массе: ▲ – на основе отработанной формовочной смеси; ● – на основе сорских «хвостов»

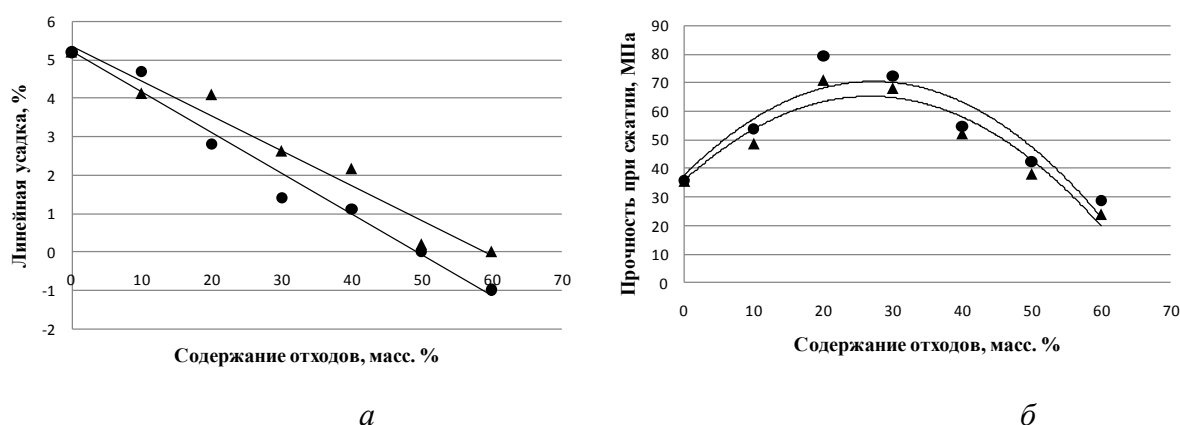


Рисунок 3.4 – Изменение линейной усадки (а) и прочности при сжатии (б) образцов от содержания отходов в керамической массе: ▲ – на основе отработанной формовочной смеси; ● – на основе сорских «хвостов»

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что с увеличением содержания высококремнеземистых отходов в керамической шихте происходит уменьшение кажущейся плотности образцов на 15 % при увеличении водопоглощения в 4 раза. Прочность композиционного материала с увеличением содержания наполнителя проходит через максимум, соответствующий 20 масс. % армирующего компонента. (рис. 3.4, б), что вполне согласуется с полиструктурной теорией прочности (рисунок.1.1, а). В соответствии с этой же теорией при постановке задачи о максимально возможном введении в состав керамических масс техногенного

наполнителя (более 50 масс. %) превалирующая роль армирующего компонента определяется уже не объемным содержанием наполнителя в массе, а его фракционным составом (рисунок 1.1, б). У образцов, содержащих более 55 масс. % наполнителя, прочность композита становится меньше прочности матричного материала и, в дальнейшем, для повышения физико-механических показателей необходимо оптимизировать фракционный состав упрочняющего компонента. При этом образцы на основе отработанной формовочной смеси имеют практически нулевые значения усадки, а на основе сорских «хвостов» - незначительное увеличение линейных размеров после спекания, связанное с полиморфными превращениями полевошпатовых минералов [37]. Дальнейшие исследования по оптимизации фракционного состава проводили на керамических массах следующего вещественного состава, масс. %: высококварцевые отходы–55; глина компановская–20; стеклобой–25.

### **3.3 Оптимизация фракционного состава кварцсодержащего наполнителя и керамических масс на его основе**

Оптимизацию фракционного состава керамической массы на основе кварцсодержащих техногенных продуктов проводили с целью направленного регулирования эксплуатационных свойств керамических композиционных материалов за счет формирования дисперсной структуры с наибольшей плотностью упаковки. Оптимизация фракционного состава проведена с использованием симплекс – решетчатого плана Шеффе третьего порядка для трехкомпонентной смеси. Симплекс решетчатые планы использовали для решения задач на диаграммах состав–свойство. Эти планы обеспечивали равномерный разброс экспериментальных точек по  $(q-1)$ -мерному симплексу. Экспериментальные точки представляют  $\{q, n\}$ -решетку на симплексе, где  $q$  – число компонентов смеси;  $n$  – степень полинома. Симплекс-решетчатые планы являются насыщенными, т.е. по каждому компоненту имеется  $(n+1)$  одинаково расположенных уровней.  $X_i=0, 1/n, 2/n, \dots, 1$  и берутся все возможные комбинации с такими значениями концентраций компонентов. Индексы у свойства смеси указывают на относительное содержание каждого компонента в смеси. Для обозначений компонентов и откликов использовали систему индексов, которые указывают на относительное содержание компонентов в смеси. Компоненты обозначили

через  $X_i$ , а отклики – через  $Y_i$ . Гранулометрический состав кварцсодержащих наполнителей представлен в таблице 3.1. Превалирующей фракцией наполнителя является фракция  $-0,315 + 0,08$  мм. В качестве факторов воздействия были исследованы три фракции наполнителя: фр.  $-0,315 + 0,08$  мм ( $X_1$ ); фр.  $-0,08 + 0,056$  мм ( $X_2$ ); фр. менее  $0,056$  мм ( $X_3$ ), микрофотографии которых представлены на рисунках 3.5 и 3.6. Выбор фракций базировался на преимущественном их содержании в техногенных продуктах. Симплекс-решетчатый план третьего порядка приведен в таблице 3.2. Выбор факторов базировался на основании представлений по достижению наиболее плотной упаковки керамических масс и разработанной модели композиционного керамического материала с учетом гранулометрического состава кварцсодержащих отходов. На фиксированном уровне поддерживали: размер частиц глины и стеклобоя менее  $0,056$  мм; давление прессования  $30$  МПа, температура обжига  $950$  °С, время изотермической выдержки  $60$  мин и формовочная относительная влажность керамической массы  $10$  %. Расчет коэффициентов регрессии и построение диаграмм проводили с использованием программы «Статистика».

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав отходов

Материал	Содержание фракций, масс. %						
	-1,4 +1 мм	-1+0,8 мм	-0,8 +0,5 мм	-0,5 +0,315 мм	-0,315 +0,08 мм	-0,08 +0,056 мм	-0,056 мм
Сорские «хвосты»	0,14	0,36	2,07	11,21	60,31	20,42	5,49
Отработанная формовочная смесь	0,75	1,03	1,63	5,41	61,12	24,03	6,03

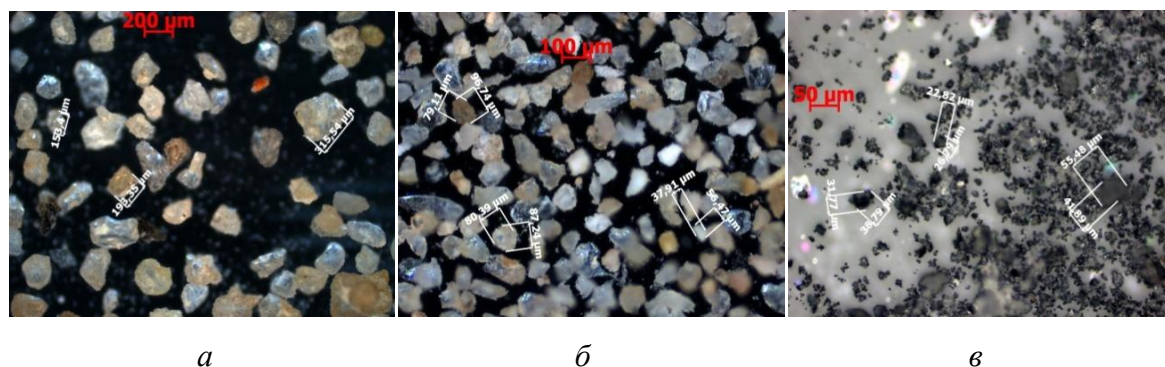


Рисунок 3.5 – Микрофотографии монофракций отработанной формовочной смеси: *a* – фр.  $-0,315+0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08+0,056$  мм; *с* – фр.  $-0,056$  мм.



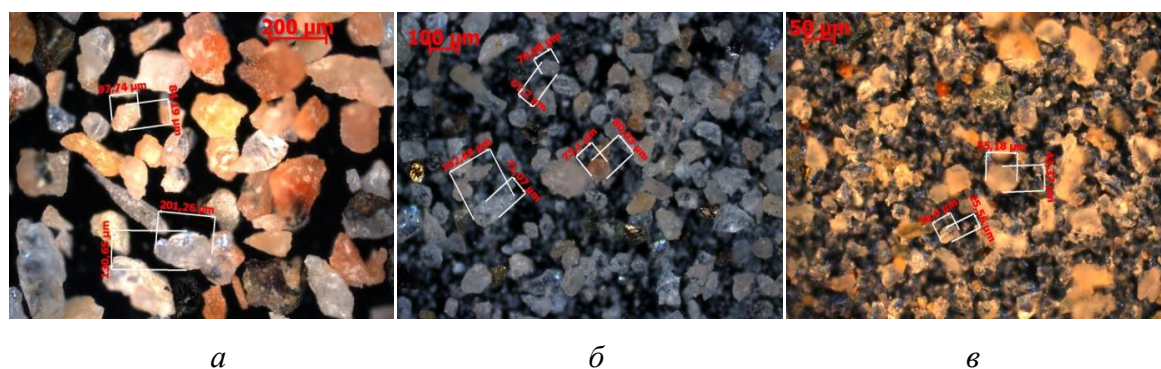


Рисунок 3.6– Микрофотографии монофракций сорских «хвостов»: *a* – фр.  $-0,315 + 0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08 + 0,056$  мм; *с* – фр. менее  $0,056$  мм

Модель композиционного керамического материала на базе высококремнеземистого сырья может быть представлена в следующем виде. В качестве наполнителя композита выступает кварц, источником которого являются техногенные продукты: кварц–полевошпатовый сорские «хвосты» и отработанная формовочная смесь, а также крупнозернистые кремнеземистые примеси из глинистого компонента. Крупные зерна кварца составляют армирующий наполнитель. Роль связующей матрицы выполняют плавни из кварц-полевошпатового сорских «хвостов», стеклобой, а также глинистые минералы. Принцип достижения наиболее плотной упаковки высококремнеземистых керамических масс базировался на подборе так называемой «прерывной» укладки. На рисунке 3.7 (*a*) изображена модель упаковки двухфракционной системы: отход фр.  $(-0,315 + 0,08$  мм), глина и стеклобой фр. (менее  $0,056$  мм). Из рисунка видно, что в значительной мере реализуется принцип плотной упаковки, зерна мелкой фракции заполняют пустоты между зернами более крупной фракции. На рисунке 3.7 (*б*) изображена модель упаковки двухфракционной системы: отход фр.  $(-0,08 + 0,056$  мм), глина и стеклобой ( $0,056$  мм и менее), принцип наиболее плотной упаковки реализуется в меньшей степени ввиду недостаточной разницы между размерами двух фракций. На рисунке 3.7 (*в*) – модель упаковки однофракционной системы: отход, глина, стеклобой соответствуют по размеру фр. ( $0,056$  мм и менее), при этом принцип наиболее плотной упаковки не выполняется. Рисунок 3.7 (*г*) графически показывает наибольший эффект уплотнения с использованием трехфракционной системы с «прерывной» укладкой, соответствующей содержанию фракций (масс. %): отход фр.  $(-0,315 + 0,08$  мм), отход фр.  $(-0,08 + 0,056$  мм), глина и стеклобой фр. (менее

0,056 мм). Представленные модели соответствуют строчкам симплекса 1-4 (таблица 3.2).

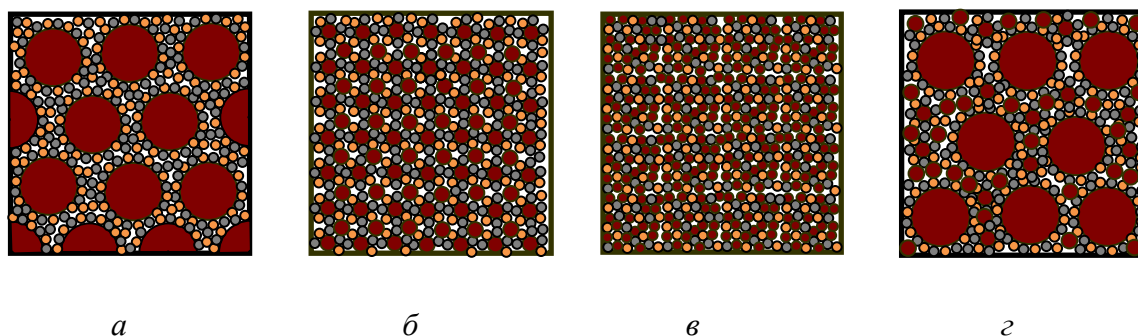


Рисунок 3.7 – Модель упаковки структуры на основе кварцевого наполнителя с матрицей из глины и стеклобоя: ● –высококварцевый отход; ● –стеклобой; ● –глина

Оценку процесса формирования структуры разработанного композиционного керамического материала проводили поэтапно.

Первый этап изменения структуры связан с процессом образования коагуляционных структур. При этом механизм формирования структуры связан с коагуляцией частиц дисперсной фазы (в частности преимущественно за счет тонкодисперсной фазы матрицы на основе глины и стеклобоя), а также за счет увеличения степени объемного заполнения дисперсионной среды наполнителем. В коагуляционных дисперсных структурах, как в пространственных микросетках, возникающих путем беспорядоченного сцепления мельчайших частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки жидкой или газообразной среды действуют слабые ван-дерваальсовы силы в местах контакта частиц фазы. Количественной мерой оценки процесса формирования коагуляционной структуры приняты показатели: плотность после утряски ( $\rho_t$ ) и коэффициент упаковки  $K_{ТВ}$ .

На стадии формирования коагуляционных структур оптимизацию фракционного состава кварцсодержащих отходов проводили в два этапа: по отношению к кварцевому наполнителю и к керамической массе на его основе. Результаты оптимизации фракционного состава кварцевого наполнителя на основе отработанной формовочной смеси представлены в таблице 3.2, на рисунке 3.8 и в соответствующих уравнениях регрессии.

Таблица 3.2 – План и результаты оптимизации фракционного состава отработанной формовочной смеси

№	$X_1(x)$ (-315 +0,08 мм)	$X_2(y)$ (-08 +0,056 мм)	$X_3(z)$ (менее 0,056 мм)	Отклик	Плотность после утряски, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент упаковки
1	1	0	0	$Y_1$	1,62	0,60
2	0	1	0	$Y_2$	1,45	0,54
3	0	0	1	$Y_3$	1,26	0,47
4	2/3	1/3	0	$Y_{112}$	1,73	0,64
5	1/3	2/3	0	$Y_{122}$	1,54	0,57
6	0	2/3	1/3	$Y_{223}$	1,15	0,43
7	0	1/3	2/3	$Y_{233}$	1,23	0,46
8	2/3	0	1/3	$Y_{113}$	1,48	0,55
9	1/3	0	2/3	$Y_{133}$	1,39	0,51
10	1/3	1/3	1/3	$Y_{123}$	1,47	0,54

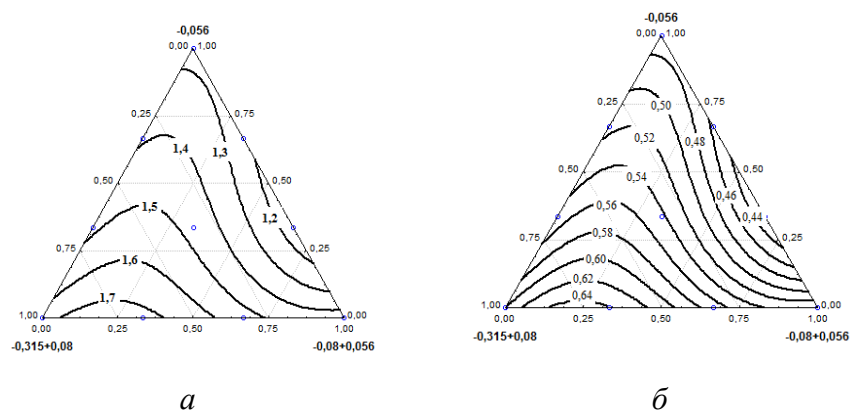


Рисунок 3.8 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного значения  $K_{ТВ}$  (б) на трехкомпонентный симплекс наполнителя – отработанной формовочной смеси

Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности после утряски  $\rho_t$  и  $K_{ТВ}$  от соотношения фракций отработанной формовочной смеси имеет вид:

$$Y(\rho_t) = 1,62 \cdot x + 1,45 \cdot y + 1,26 \cdot z + 0,45 \cdot x \cdot y - 0,022 \cdot x \cdot z - 0,765 \cdot y \cdot z + 0,9 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,2025 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 1,035 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 1,7325 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,60 \cdot x + 0,54 \cdot y + 0,47 \cdot z + 0,1575 \cdot x \cdot y - 0,0225 \cdot x \cdot z - 0,27 \cdot y \cdot z + 0,3375 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0225 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,36 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 0,495 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента для плотности после утряски составила  $\varepsilon_{cp} = 0,45$ ,  $\delta_{cp} = 8,14$ .

Результаты оптимизации фракционного состава кварцевого наполнителя на основе сорских «хвостов» представлены на рисунке 3.9 и в соответствующих уравнениях регрессии.

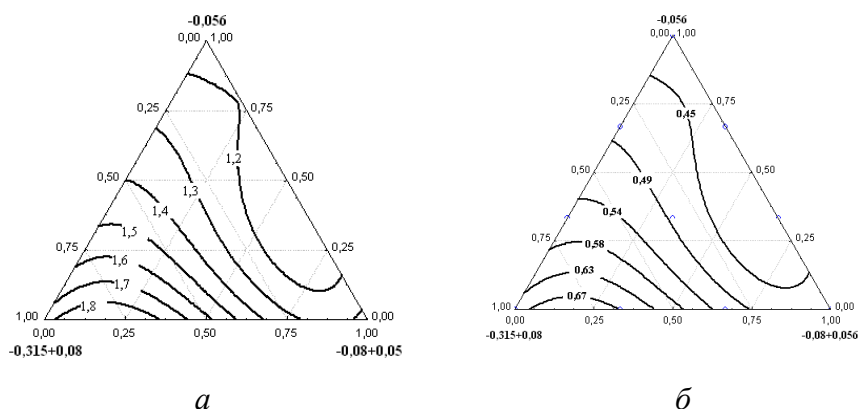


Рисунок 3.9 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного  $K_{ТВ}$  (б) на трехкомпонентный симплекс наполнителя - сорских «хвостов»

Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности утряски и  $K_{ТВ}$  от соотношения фракций сорских «хвостов» имеет вид:

$$Y(\rho_t) = 1,75 \cdot x + 1,34 \cdot y + 1,14 \cdot z + 0,315 \cdot x \cdot y - 0,18 \cdot x \cdot z - 0,315 \cdot y \cdot z + 1,845 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,09 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,72 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 1,89 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,6481 \cdot x + 0,4963 \cdot y + 0,4222 \cdot z + 0,1167 \cdot x \cdot y - 0,0667 \cdot x \cdot z - 0,1167 \cdot y \cdot z + 0,6833 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0333 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,2667 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,7 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента составила для плотности после утряски  $\varepsilon_{cp} = 0,47$ ,  $\delta_{cp} = 8,58$ . Анализ представленных зависимостей свидетельствует о том, что с уменьшением размеров частиц наполнителя плотность упаковки монофракций снижается, что связано с увеличением общей поверхности частиц порошка и, как следствием, с увеличением сил трения в области межчастичных контактов, способствующих образованию «арочных» систем, препятствующих формированию более плотных структур. Плотность упаковки возрастает при переходе от монофракционного к полифракционному составу с увеличением соотношения максимальных размеров частиц фракций.

Максимальная плотность упаковки кварцевого наполнителя исследуемых фракций как на основе отработанной формовочной смеси ( $K_{ТВ}$  от 0,60 до 0,64, рисунок 3,8 б), так и на основе сорских «хвостов» ( $K_{ТВ}$  от 0,64 до 0,67, рисунок 3,9 б) достигается

при сочетании двух фракций  $-0,315 + 0,08$  мм и  $-0,08 + 0,056$  мм в соотношении 7:3, либо при использовании монофракции кварцевого наполнителя  $-0,315 + 0,08$  мм. Полученные зависимости согласуются с классическими представлениями о плотной упаковке порошковых дисперсных систем прерывного гранулометрического состава [54–56, 60].

На втором этапе формирования коагуляционных структур проводили оптимизацию фракционного состава керамической массы, содержащей наполнитель из высококварцевого отхода и матричный материал на основе глины и стеклобоя (45 масс. %). Результаты исследований представлены на рисунках 3.10–3.11 и в соответствующих уравнениях регрессии. Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности после утряски  $\rho_t$  и  $K_{ТВ}$  керамической массы от соотношения фракций отработанной формовочной смеси:

$$Y(\rho_t) = 1,59 \cdot x + 1,46 \cdot y + 1,19 \cdot z - 0,0675 \cdot x \cdot y - 0,0675 \cdot x \cdot z - 0,3375 \cdot y \cdot z - 0,0225 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0225 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,3375 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,2925 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,573 \cdot x + 0,5261 \cdot y + 0,4288 \cdot z - 0,0243 \cdot x \cdot y - 0,0243 \cdot x \cdot z - 0,1216 \cdot y \cdot z - 0,0081 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,0081 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,1216 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,1054 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

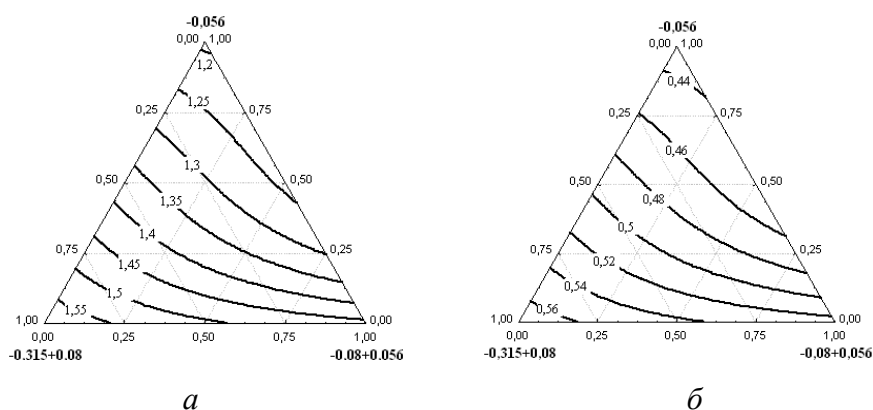


Рисунок 3.10 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного  $K_{ТВ}$  (б) на трехкомпонентный симплекс керамической массы на основе отработанной формовочной смеси

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента составила для плотности после утряски керамической массы  $\varepsilon_{ср} = 0,57$ ,  $\delta_{ср} = 9,68$ .

Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности после утряски керамической масс и  $K_{ТВ}$  от соотношения фракций сорских «хвостов»:

$$Y(\rho_t) = 1,66 \cdot x + 1,43 \cdot y + 1,22 \cdot z - 0,495 \cdot x \cdot y - 0,5175 \cdot x \cdot z - 0,7875 \cdot y \cdot z + 0,63 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 0,8325 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 0,2025 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,72 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,5978 \cdot x + 0,5225 \cdot y + 0,4505 \cdot z - 0,1889 \cdot x \cdot y - 0,2141 \cdot x \cdot z - 0,317 \cdot y \cdot z + 0,2538 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 0,3227 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 0,0835 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,1557 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

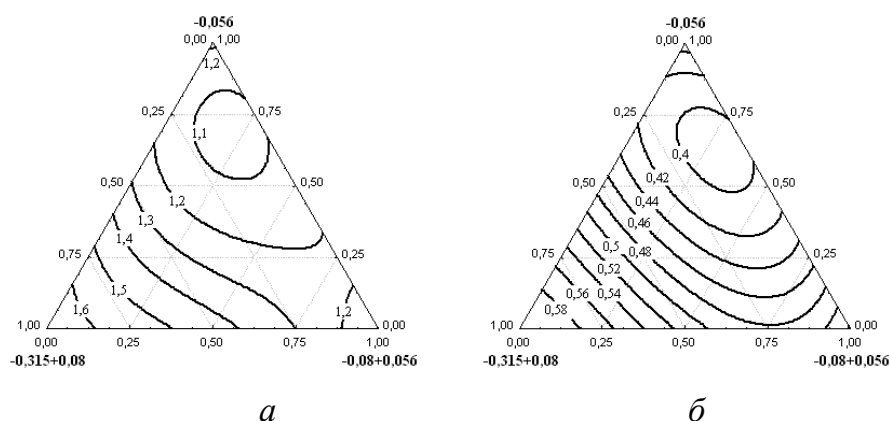


Рисунок 3.11 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного  $K_{ТВ}$  (б) на трехкомпонентный симплекс керамической массы на основе сорских «хвостов»

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента составила для плотности после утряски керамической массы  $\varepsilon_{cp} = 0,54$ ,  $\delta_{cp} = 9,11$ .

Анализ представленных результатов показывает, что в керамической массе, состоящей из кварцсодержащих отходов и матричного материала (глина-стеклобой), максимальное значение коэффициента упаковки как на основе отработанной формовочной смеси ( $K_{ТВ}$  от 0,551 до 0,573), так и на основе сорских «хвостов» ( $K_{ТВ}$  от 0,550 до 0,597) достигается при сочетании двух фракций -0,315 +0,08 мм и -0,08 +0,056 мм в соотношении 7:3, либо при использовании монофракции кварцевого наполнителя - 0,315+0,08 мм. с добавлением мелкой фракции (менее 0,056 мм) матрицы. При этом содержание матричного компонента в керамической массе выше оптимального значения, что приводит к значительной раздвижке зерен наполнителя и плотность упаковки снижается примерно на 10–12 %.

Для оценки соответствия расчетных и экспериментальных значений плотности упаковки ( $K_{ТВ}$ ) использовано уравнение [89] для нахождения плотности после утряски керамической массы:

$$\rho_{(t)к.м} = \frac{1}{(m_3/\rho_3 + (1-m_3)/\rho_m)}, \quad (3.1)$$

где  $m_3$  – массовая доля наполнителя керамической массе;

$\rho_{(t)з}$  – плотность после утряски наполнителя

$\rho_m$  – плотность после утряски материала матрицы.

Расчет значения плотности после утряски керамической массы проводили при следующих характеристиках компонентов:  $\rho_m = 1,45 \text{ г/см}^3$ ;  $m_3 = 0,45$ . Значения  $\rho_{(t)3}$  – это значения плотности после утряски наполнителя различного фракционного состава согласно симплекс-решоточному планированию. В таблице 3.3 и 3.4 приведены расчетные и экспериментальные значения плотности после утряски и коэффициента упаковки керамической массы на основе отработанной формовочной смеси и сорских «хвостов» соответственно.

Таблица 3.3 – Расчетные и экспериментальные значения плотности утряски и коэффициента упаковки керамической массы на основе отработанной формовочной смеси

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Плотность после утряски расчетная, $\text{г/см}^3$	Плотность после утряски экспериментальная, $\text{г/см}^3$	Коэффициент упаковки шихты расчетный	Коэффициент упаковки шихты экспериментальный	Расхождение, %
1	1	0	0	1,54	1,59	0,555	0,573	3,33
2	0	1	0	1,45	1,45	0,523	0,526	0,67
3	0	0	1	1,33	1,19	0,483	0,429	11,09
4	2/3	1/3	0	1,59	1,53	0,574	0,551	3,94
5	1/3	2/3	0	1,49	1,49	0,540	0,537	0,53
6	0	2/3	1/3	1,27	1,27	0,457	0,458	0,23
7	0	1/3	2/3	1,32	1,23	0,476	0,443	6,88
8	2/3	0	1/3	1,46	1,44	0,528	0,519	1,78
9	1/3	0	2/3	1,41	1,31	0,510	0,472	7,52
10	1/3	1/3	1/3	1,46	1,35	0,526	0,486	7,69

Таблица 3.4 – Расчетные и экспериментальные значения плотности утряски и коэффициента упаковки шихты на основе глины компановской и сорских «хвостов»

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Плотность после утряски расчетная, $\text{г/см}^3$	Плотность после утряски экспериментальная, $\text{г/см}^3$	Коэффициент упаковки шихты расчетный	Коэффициент упаковки шихты экспериментальный	Расхождение, %
1	1	0	0	1,60	1,66	0,577	0,598	3,65
2	0	1	0	1,39	1,43	0,506	0,523	4,61
3	0	0	1	1,26	1,22	0,455	0,450	1,00
4	2/3	1/3	0	1,63	1,52	0,588	0,550	6,51

Окончание таблицы 3.4

5	1/3	2/3	0	1,43	1,35	0,514	0,487	5,34
6	0	2/3	1/3	1,27	1,2	0,457	0,434	5,02
7	0	1/3	2/3	1,29	1,1	0,466	0,398	14,68
8	2/3	0	1/3	1,48	1,46	0,532	0,525	1,37
9	1/3	0	2/3	1,37	1,19	0,494	0,428	13,28
10	1/3	1/3	1/3	1,38	1,21	0,496	0,438	11,64

По полученным данным видно, что в керамических массах с монофракцией кварцевого наполнителя экспериментальное значение коэффициента упаковки выше расчетного на 3,5 %, а в керамических массах с двухфракционным составом кварцевого наполнителя (-0,315 +0,08 мм и -0,08 +0,056 мм в соотношении 7:3) - ниже расчетного на 4–6 %. Данное расхождение связано с тем, что в при формировании керамической массы происходит переход от однокомпонентной системы (заполнитель) к двухкомпонентной системе (заполнитель–матрица). Происходит изменение характера уплотняемости системы, связанное с различным характером уплотняемости материала матрицы и зерен наполнителя. Частицы матрицы раздвигают зерна наполнителя, образуя структуру беспорядочных сеток, препятствующих плотной упаковке частиц. Следовательно, повышение плотности упаковки возможно лишь за счет использования более крупной монофракции наполнителя, что подтверждается экспериментальными данными. Следующим этапом работы было исследование формирования конденсационной структуры композиционного керамического материала. Конденсационные структуры представляют собой крупные пространственные микросетки, которые образуются из коагуляционных структур вследствие уменьшения в системе жидкой фазы. В конденсационных структурах возникает непосредственный контакт между частицами фазы, в результате чего прочность конденсационной структуры увеличивается. Именно прочность при сжатии ( $R_{сж.сух.}$ ) отформованных и высушенных образцов выбрана в качестве количественной меры оценки взаимосвязи развития конденсационной структуры с фракционным составом наполнителя и керамической массы на его основе. Результаты исследований представлены на рисунке 3.12 и соответствующих уравнениях регрессии.



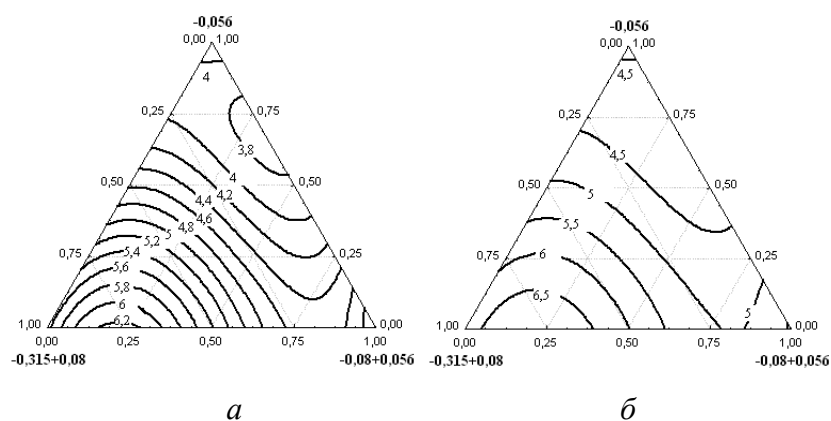


Рисунок 3.12 – Проекция линий равной прочности при сжатии сухих необожженных образцов на трехкомпонентный симплекс на основе отработанной формовочной смеси (а) и сорских «хвостов» (б)

$Y(R_{сж.сух.})=5,526 \cdot x+5,013 \cdot y+4,176 \cdot z+0,5872 \cdot x \cdot y-1,1543 \cdot x \cdot z-3,0375 \cdot y \cdot z+7,4722 \cdot x \cdot y \cdot (x-y)+3,4627 \cdot x \cdot z \cdot (x-z)+0,729 \cdot y \cdot z \cdot (y-z)+3,2805 \cdot x \cdot y \cdot z$ . (для отработанной формовочной смеси)

$Y(R_{сж.сух.})=6,1429 \cdot x+5,5714 \cdot y+4,6429 \cdot z+0,6429 \cdot x \cdot y-1,2857 \cdot x \cdot z-3,375 \cdot y \cdot z+8,3571 \cdot x \cdot y \cdot (x-y)+3,8571 \cdot x \cdot z \cdot (x-z)+0,8036 \cdot y \cdot z \cdot (y-z)+3,6964 \cdot x \cdot y \cdot z$ . (для сорских «хвостов»)

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента для прочности при сжатии сухих образцов составила  $\varepsilon_{ср} = 5,5$ ,  $\delta_{ср} = 11,5$ . Представленные результаты свидетельствуют о возможности получения максимальной прочности на сжатие сухих образцов как на основе отработанной формовочной смеси, так и на основе сорских «хвостов» при использовании монофракции (-0,315 +0,08 мм) и двухфракционной смеси (-0,315+0,08 мм и -0,08+0,056 мм в соотношении 7:3) в сочетании с мелкой фракцией глины и стеклобоя. Наиболее прочные конденсационные структуры образуются из керамических масс с наибольшей плотностью упаковки, усиливающие эффект процесса прессования.

Третий этап связан с формированием кристаллизационных структур, в которых пространственные сетки образуются в результате непосредственного срастания отдельных кристаллов новообразований, что сопровождается существенным уплотнением системы и ростом ее прочности. Количественной мерой оценки взаимосвязи развития кристаллизационной структуры с фракционным составом наполнителя и керамической массы на его основе выбраны прочность обожженных образцов при сжатии ( $R_{сж}$ ), их водопоглощение ( $W$ ) и кажущаяся плотность ( $\rho_{каж}$ ).

Для повышения достоверности экспериментальных исследований в качестве пластичного связующего элемента матрицы использовали каолинито- гидрослюдистую

глину Компановского месторождения и монтмориллонитово-каолинитово-гидрослюдистый суглинок Садового месторождения. Результаты исследований влияния фракционного состава керамической массы на основе отработанной формовочной смеси и сорских «хвостов» с глиной Компановского месторождения на физико-механические свойства обожженных образцов представлены на рисунке 3.13 и 3.14 и в соответствующих уравнениях регрессии. Уравнения регрессии, показывающие изменение физико-механических показателей от фракционного состава керамической массы на основе отработанной формовочной смеси с глиной компановской при температуре обжига 950 °С:

$$Y(\rho_{\text{каж}}) = 1,961 \cdot x + 1,713 \cdot y + 1,562 \cdot z + 0,1463 \cdot x \cdot y + 0,5378 \cdot x \cdot z + 0,243 \cdot y \cdot z + 0,2182 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 0,3847 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) - 0,063 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) + 0,288 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(W) = 6,68 \cdot x + 9,18 \cdot y + 9,78 \cdot z + 0,54 \cdot x \cdot y + 6,9525 \cdot x \cdot z + 7,47 \cdot y \cdot z - 4,905 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 14,9625 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) + 4,86 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) - 1,0575.$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 49,5 \cdot x + 39,87 \cdot y + 28,26 \cdot z - 4,455 \cdot x \cdot y + 8,7075 \cdot x \cdot z + 17,415 \cdot y \cdot z + 12,96 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 26,5275 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) - 17,01 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) - 151,6725 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

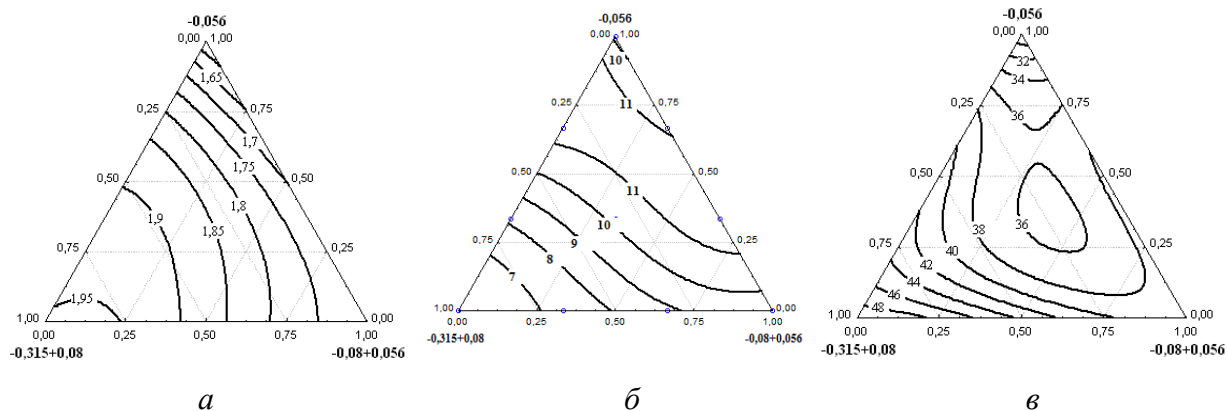


Рисунок 3.13 – Проекция линии равной кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности при сжатии (в) на трехкомпонентный симплекс керамического материала на основе отработанной формовочной смеси с компановской глиной при температуре обжига 950 °С

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,34$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 7,16$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,17$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 9,23$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 4,96$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 10,15$ .

Уравнения регрессии, показывающие изменение физико-механических показателей образцов от фракционного состава керамической массы на основе сорских «хвостов» с глиной компановской при температуре обжига 950 °С:

$$Y(\rho_{\text{каж}}) = 2,077 \cdot x + 1,874 \cdot y + 1,68 \cdot z - 0,216 \cdot x \cdot y + 0,1373 \cdot x \cdot z + 0,288 \cdot y \cdot z + 0,036 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,4342 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,3555 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,1148 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(W) = 7,875 \cdot x + 13,722 \cdot y + 20,408 \cdot z + 3,3953 \cdot x \cdot y - 7,5082 \cdot x \cdot z - 7,0177 \cdot y \cdot z + 0,5738 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 12,4312 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 6,7072 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 4,1018 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 55 \cdot x + 44,2857 \cdot y + 31,4286 \cdot z - 4,8214 \cdot x \cdot y + 9,6429 \cdot x \cdot z + 19,2857 \cdot y \cdot z + 14,4643 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 28,9286 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 19,2857 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 168,75 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,67$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 11,97$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,12$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 6,58$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 4,9$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 13,8$ .

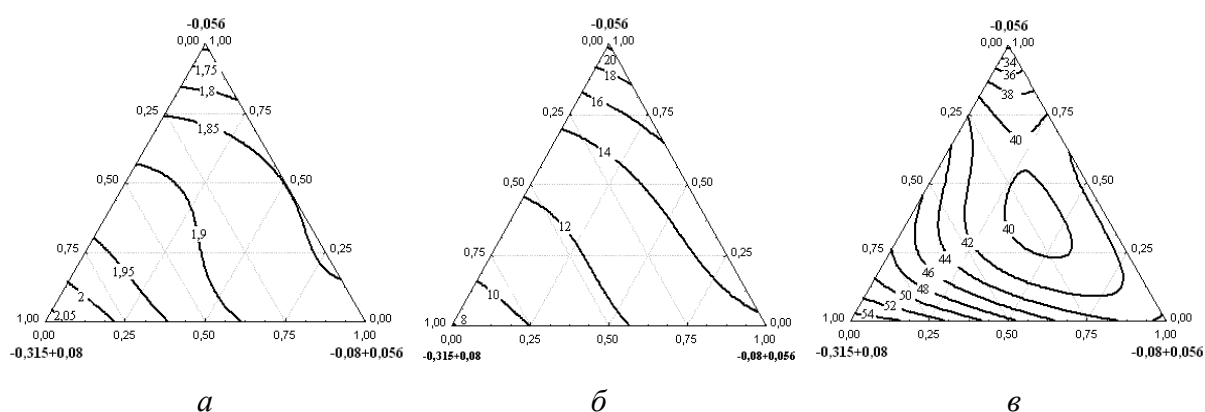


Рисунок 3.14 – Проекция линии равной кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности на сжатие (в) образцов на трехкомпонентный симплекс керамического материала на основе сорских «хвостов» с компановской глиной при температуре обжига 950 °С

Результаты исследований влияния фракционного состава керамической массы на основе отработанной формовочной смеси с суглинком Садового месторождения на физико-механические свойства обожженных образцов представлены на рисунке 3.15 и в соответствующих уравнениях регрессии.

Уравнения регрессии, показывающие изменение физико-механических показателей образцов от фракционного состава керамической массы на основе отработанной формовочной смеси с суглинком садовым при температуре обжига 950 °С:

$$Y(\rho_{\text{каж}}) = 1,97 \cdot x + 1,757 \cdot y + 1,732 \cdot z - 0,027 \cdot x \cdot y + 0,0405 \cdot x \cdot z + 0,018 \cdot y \cdot z + 0,027 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 0,1305 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) - 0,063 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) + 0,8325 \cdot x \cdot y \cdot z;$$

$$Y(W) = 8,942 \cdot x + 12,888 \cdot y + 14,093 \cdot z + 1,737 \cdot x \cdot y + 1,989 \cdot x \cdot z + 4,1558 \cdot y \cdot z - 0,8685 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 1,5255 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) - 7,8188 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) - 5,1863 \cdot x \cdot y \cdot z;$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 44,55 \cdot x + 35,08 \cdot y + 24,3 \cdot z - 4,635 \cdot x \cdot y + 9 \cdot x \cdot z + 15,3225 \cdot y \cdot z + 10,89 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 25,245 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) - 17,5725 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) - 143,1225 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,58$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 9,64$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,11$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 5,64$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 2,48$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 6,37$ .

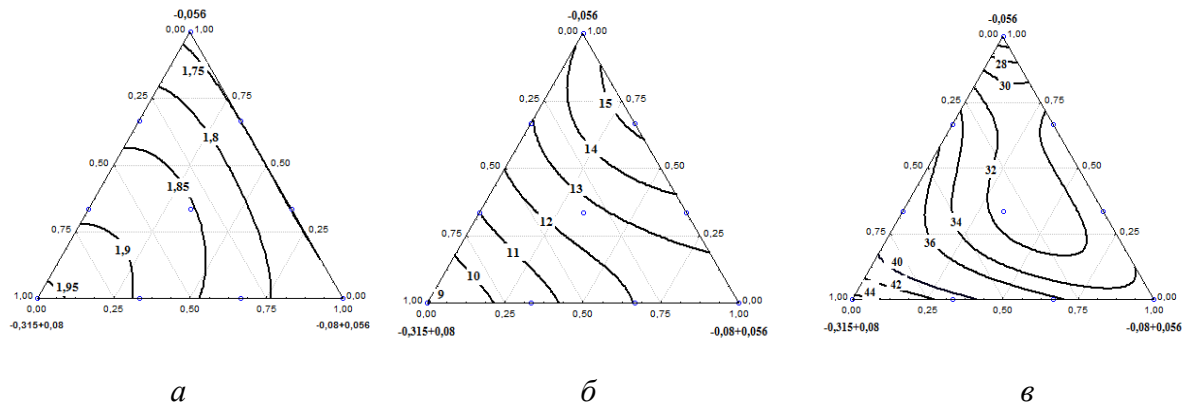


Рисунок 3.15 – Проекция линии равной кажущейся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности при сжатии (в) на трехкомпонентный симплекс керамического материала на основе отработанной формовочной смеси с суглинком садовым при температуре обжига 950 °С

Граничным пределом кажущейся плотности спеченной керамики на основе кварцсодержащих отходов выбрано значение 1,9 г/см<sup>3</sup> и более с водопоглощением, не превышающим 12 %. При этом максимальная прочность образцов при сжатии с глиной Компановского месторождения имеет значения 49 и 55 МПа соответственно. Достижение заданного показателя в достаточно широких областях представлено на экспериментальном симплексе. Наиболее предпочтительным является использование монофракционного состава кварцевых отходов (фр. -0,315 +0,08 мм) и двухфракционного состава отходов (фр. -0,315 +0,08 мм и фр. -0,08+0,056 мм) в соотношении 7 к 3 с добавлением в керамическую массу мелкой фракции (фр. менее 0,056 мм) глины и стеклобоя в количестве 45 масс. %. В образцах на основе

отработанной формовочной смеси с суглинком Садового месторождения область достижения значений водопоглощения менее 12 % значительно уже (рисунок 3.15) и ограничивается использованием монофракционного (фр. -0,315 +0,08 мм) и двухфракционного состава кварцсодержащих отходов (фр. -0,315 +0,08 мм и фр. -0,08+0,056 мм) в соотношении 7:3. При этом максимальная прочность образцов при сжатии не превышает 45 МПа. Снижение физико-механических показателей связано с тем, что в суглинке содержится значительное количество кварцевых примесей (15–20 масс. %), снижающих его пластичность, что определяет снижение общей связующей способности материала матрицы. Также в суглинке Садового месторождения, по сравнению с глиной Компановского месторождения, гораздо ниже содержание глинистых минералов (таблица 2.2), способствующих образованию прочных кристаллических структур в процессе обжига.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения композиционных керамических материалов со значительным содержанием кварцсодержащих наполнителей. Оптимизация фракционного состава отходов позволяет регулировать свойства получаемых материалов на всех стадиях поэтапного формирования структуры композиционного керамического материала.

На основании экспериментальных результатов, представленных в данном разделе главы 3, были опубликованы статьи [143–145, 150, 153]. Получены патенты [158–163].

#### **3.4 Физико-химические особенности процесса спекания керамических масс на основе высоккварцевых отходов**

Для исследования процесса спекания керамических масс на основе высококварцевых отходов в зависимости от их фракционного состава провели dilatометрические исследования усадки образцов во времени. По изменению характера усадки образцов при изотермической выдержке установили предположительный механизм спекания. На рисунке 3.16 представлены dilatометрические кривые усадки керамических образцов во времени на основе отработанной формовочной смеси разработанного вещественного состава, масс. % : 55– отработанная формовочная смесь; 25–стеклобой, 20–глина компановская.

В процессе нагрева наблюдается равномерное тепловое расширение образцов. При достижении температуры 573 °С происходит расширение (на 0,25–0,38 %) образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из  $\beta$  в  $\alpha$ -модификацию, при этом выявлен более выраженный эффект указанного полиморфного превращения, соответствующий использованию более крупной фракции отработанной формовочной смеси.

Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 750 °С, что соответствует началу процесса размягчения стеклобоя и образования достаточного количества жидкой фазы. Для интерпретации результатов дилатометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания. За нулевую точку принято начало усадки при температуре 735 °С (рисунок 3.17). Кривые усадки разбиты на два участка (пунктирная линия на рис. 3.17). Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур 735–950 °С, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре 950 °С в течение одного часа.

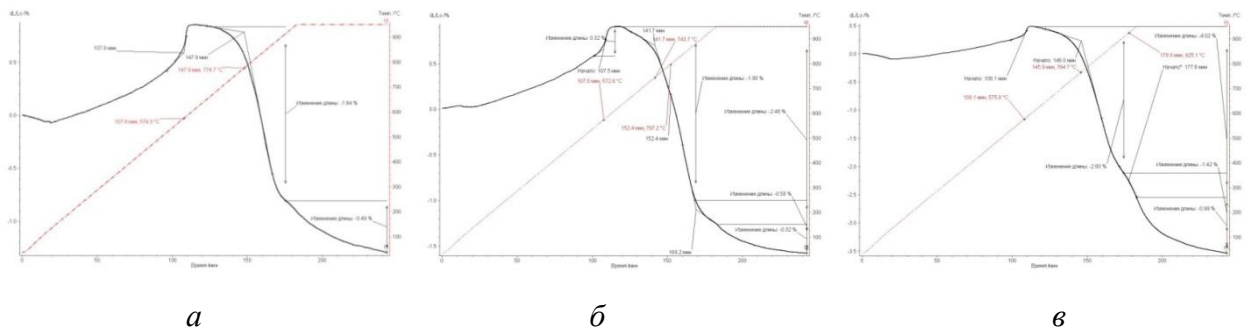


Рисунок 3.16 – Дилатометрические кривые спекания керамических образцов с наполнителем-отработанной формовочной смесью различного фракционного состава: а – фр. -0,315+0,08 мм; б- фр. -0,08+0,056 мм; в -фр. менее 0,056 мм

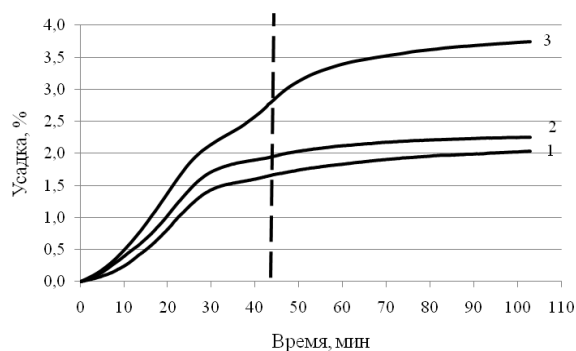


Рисунок 3.17 – Изменение относительной линейной усадки образцов во времени на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава: 1 – фр.  $-0,315+0,08$  мм; 2 – фр.  $-0,08+0,056$  мм; 3 – фр. менее  $0,056$  мм

Как следует из рисунка 3.17, усадка образцов зависит от фракционного состава отработанной формовочной смеси при неизменном вещественном составе исследуемой керамической массы. Наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке 1 спекания, это особенно характерно для образцов с мелкой фракцией отработанной формовочной смеси. При изменении используемой фракции от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до менее  $0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от  $1,73$  до  $3,03$  %. Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава наполнителя (участок 2). При изменении используемой фракции отработанной формовочной смеси от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от  $0,40$  до  $0,99$  %.

Общая огневая усадка образцов с изменением используемых фракций отработанной формовочной смеси увеличивается от  $2,13$  до  $4,02$  %. Спекание образцов на основе отработанной формовочной смеси, состоящей на  $96$  % из инертного кварца, при относительно невысокой температуре  $950$  °С и непродолжительной изотермической выдержке идет за счет образования новых кристаллических фаз в материале матрицы, а также за счет частичного растворения зерен кварца в расплаве, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава представлено в таблице 3.5. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.18.

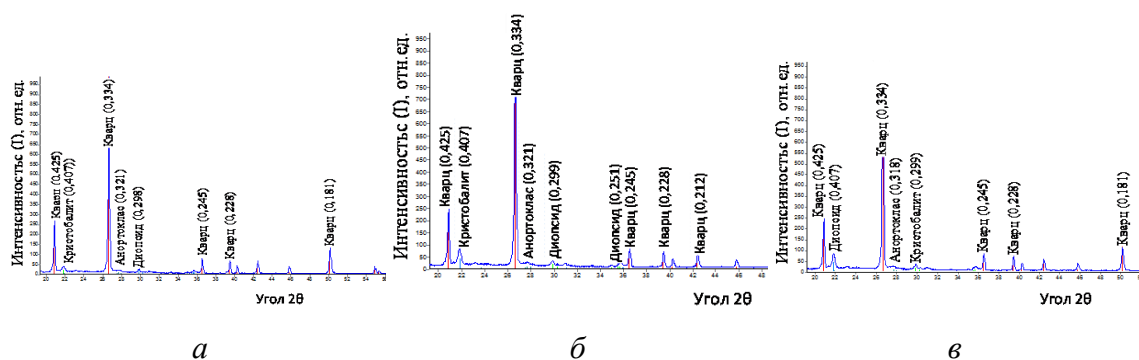


Рисунок 3.18 –Рентгенограммы обожженных керамических образцов с отработанной формовочной смесью различного фракционного состава: а – фр.  $-0,315+0,08$  мм; б – фр.  $-0,08+0,056$  мм; в – фр. менее  $0,056$  мм

Таблица 3.5 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с отработанной формовочной смесью различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция отработанной формовочной смеси, мм		
	$-0,315 +0,08$	$-0,08 +0,056$	менее $0,056$
Кварц	90,1	85,4	81,4
Анортоклаз	4,36	7,76	10,1
Диопсид	4,37	4,29	3,95
Кристобалит	1,13	2,50	4,61

Кристаллическая часть обожженных образцов на основе отработанной формовочной смеси, в основном, представлена кварцем, содержание которого уменьшается с 90,1 до 81,4 масс. % при изменении используемой фракции отработанной формовочной смеси от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до менее  $0,056$  мм, что свидетельствует о частичном растворении и взаимодействии зерен кварца с образованием анортоклаза, содержание которого увеличивается 4,36 до 10,1 масс.%, а также с переходом части кварца в кристобалит, содержание которого увеличивается с 1,13 до 4,61 масс, %. В то же время, по приблизительной оценке, происходит увеличение аморфной фазы в обожженных образцах с 22 до 30 масс. %. Процесс спекания образцов на основе отработанной формовочной смеси следует рассматривать с точки зрения жидкофазного механизма, включающего три последовательные стадии, протекание которых в значительной мере зависит не только от температуры и продолжительности обжига, но и от природы и дисперсности вещества твердой фазы. Перегруппировка частиц твердой фазы (начальная стадия жидкофазного спекания), приводящая к значительному уплотнению (усадке) дисперсной системы, прямо пропорциональна



значению поверхностного натяжения  $\sigma$  и обратно пропорциональна размеру частиц твердой фазы. Следовательно, чем меньше размер частиц твердой фазы, тем больше усадка образцов во времени. Полученные результаты в достаточной степени согласуются с представлениями классической теории жидкофазного спекания. Следует также отметить, что чем более плотно упакована шихта на стадии прессования, тем меньше возможность перемещения частиц относительно друг друга и, следовательно, тем меньше усадка в процессе обжига. Дальнейшее уплотнение системы в процессе спекания зависит от степени растворимости твердой фазы в расплаве. Увеличение дисперсности зерен кварца приводит к увеличению его растворимости в жидкой фазе, что отражается на последующей усадке образцов, которое протекает по механизму растворение-осаждение на этапе изотермической выдержки. Определение возможного механизма спекания проведено по стандартной методике по уравнению:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n, \quad (3.1)$$

где  $\Delta l/l_0$  – относительная линейная усадка, %;

$\tau$  – продолжительность спекания, мин;

$K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры,  $\text{мин}^{-1}$ ;

$n$  – показатель, зависящий от механизма спекания.

Кривые усадки образцов при изотермической выдержке носят затухающий характер, усиливающийся при увеличении размеров частиц отработанной формовочной смеси, на которых можно выделить три участка (рисунке 3.19. таблице 3.6).

Таблица 3.6 – Изменение показателя  $n$  в уравнении  $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n$  в зависимости от фракционного состава отработанной формовочной смеси

Фракция отработанной формовочной смеси, мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
-0,315+0,08	1,81	0,48	0,18
-0,08+0,056	1,97	0,74	0,26
менее 0,056	2,43	1,25	0,62

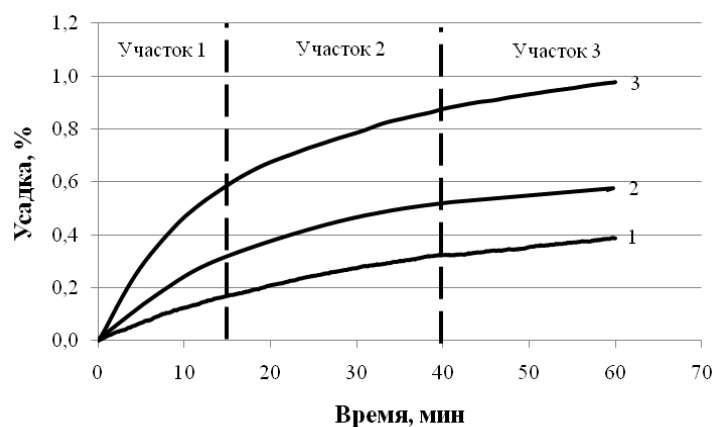


Рисунок 3.19 – Изменение относительной линейной усадки во времени образцов на основе отработанной формовочной смеси различного гранулометрического состава: 1 – фр. - 0,315+0,08 мм; 2 – фр. -0,08+0,056 мм; 3–фр. менее 0,056 мм

При уменьшении размера фракций наполнителя происходит снижение численного значения показателя  $n$  на всех участках изотермической выдержки. Анализ данных по изменению значения показателя  $n$  в зависимости от фракционного состава горелой земли показывает, что на участке 1 происходит завершение стадии перегруппировки частиц, идущей более интенсивно в массах с фракцией отработанной формовочной смеси менее 0,056 мм, чему соответствует высокое значение показателя  $n$  (2,43). В дальнейшем, уплотнение образцов с фракцией отработанной формовочной смеси -0,315 +0,08 мм значительно замедляется в силу малого растворения крупных частиц кварца в расплаве и образования ими малоподвижной сетки наполнителя, разделенной прослойками матричного материала и жидкой фазы, образующей после охлаждения систему с высокими прочностными характеристиками и низким водопоглощением, чему соответствуют малые численные значения показателя  $n$  на участке изотермической выдержки 1 и 2. Реализация твердофазного механизма спекания в зоне контакта частиц кварца маловероятна в силу их значительной инертности и, главное, относительно невысоких температуры спекания и продолжительности изотермической выдержки. Спекание керамических масс, содержащих более мелкие фракции отработанной формовочной смеси (-0,08+0,056 мм) и (менее 0,056 мм), в силу более развитой поверхности кварцевых зерен сопровождается их частичным растворением и дальнейшее уплотнение протекает по механизму растворение-осаждение, чему соответствуют более высокие значения показателя  $n$  на 2 и 3 участке

изотермической выдержки, что более характерно для образцов с фракцией отработанной формовочной смеси менее 0,056 мм.

Спекание керамических масс с сорскими «хвостами» имеет ряд отличительных особенностей, связанных с их химическим составом и прежде всего с содержанием, помимо свободного кварца, полевошпатовых минералов. Содержание значительного количества полевых шпатов способствует усилению плавнеобразующего эффекта в керамических массах, причем свойство сорских «хвостов», как плавней, в значительной мере зависит от их дисперсности. Исследователями отмечается ярко выраженный плавнеобразующий эффект сорских «хвостов», проявляющийся при температуре обжига выше 1050 °С [39–41, 94–98]. Ниже данной температуры сорские «хвосты» достаточно инертны и их спекание, так же как и в массах с отработанной формовочной смесью, возможно лишь в присутствии достаточного количества жидкой фазы.

На рисунке 3.20 представлены dilatометрические кривые усадки керамических образцов во времени на основе сорских «хвостов».

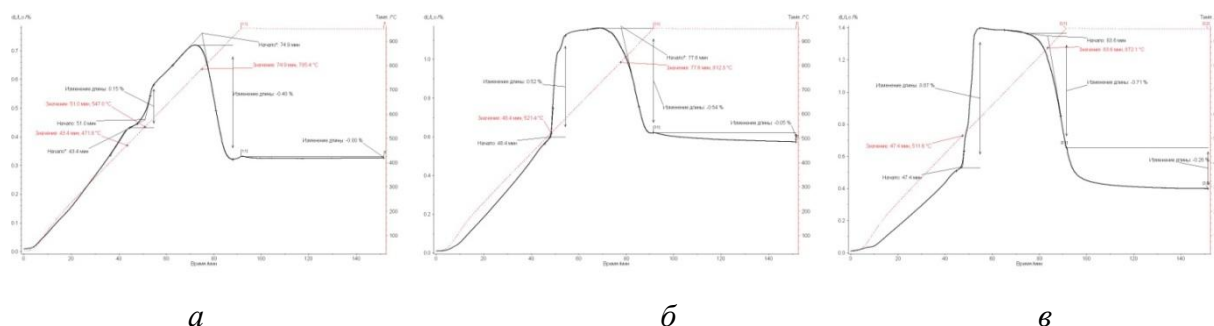


Рисунок 3.20 – Dilатометрические кривые спекания керамических образцов с сорскими «хвостами» различного фракционного состава: а – фр. -0,315+0,08мм; фр. -0,08+0,056мм; фр. - 0,056мм

Полиморфное превращение кварца при температуре 573 °С сопровождается увеличением размеров образцов на 0,35–0,87 % в зависимости от фракционного состава наполнителя. Начало интенсивной усадки фиксируется при температуре 750 °С. Для интерпретации результатов dilatометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания, принимая за нулевую точку начало усадки при температуре 735 °С (рисунок 3.21).

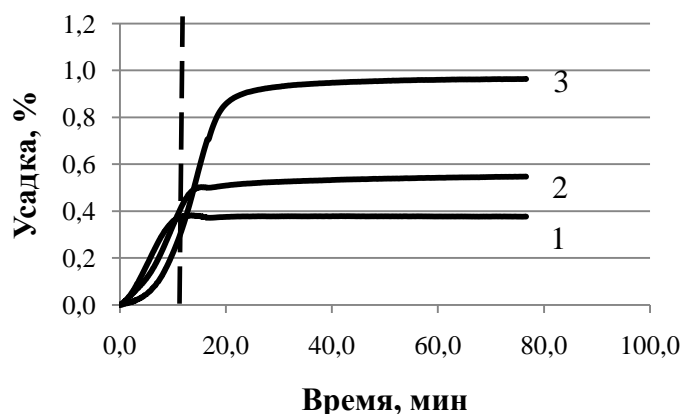


Рисунок 3.21 – Изменение относительной линейной усадки во времени керамических масс с сорскими «хвостами» различного фракционного состава: 1 – фр. -0,315+0,08 мм; 2 – фр. -0,08+0,056мм; 3–фр. менее 0,056мм

Из приведенных экспериментальных данных следует, что наиболее интенсивная усадка наблюдается на неизотермическом участке обжига за счет процесса перегруппировки частиц твердой фазы, более значительной для образцов, содержащих фракцию сорских «хвостов» менее 0,056 мм. При изотермической выдержке (участок 2) усадка образцов, содержащих фракции сорских «хвостов» -0,315 +0,08 и -0,08 +0,056 мм практически не происходит. Для образцов, содержащих фракцию сорских «хвостов» менее 0,056 мм, значение усадки незначительно (0,26 %). Расчетные значения показателя степени  $n$  представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Изменение показателя  $n$  в уравнении  $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n$  в зависимости от фракционного состава сорских «хвостов»

Фракция сорских «хвостов», мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
-0,315+0,08	0,54	0,064	-0,4
-0,08+0,056	0,78	0,27	0,1
-0,056	2,3	0,34	0,21

Из полученных данных следует, что спекание образцов, содержащих сорских «хвосты» фракции -0,315+0,08 и -0,08+0,056 мм, происходит до наступления изотермической выдержки, либо протекает по безусадочному механизму, чему соответствуют малые численные значения показателя  $n$ . У образцов с фракцией сорских «хвостов» -0,315+0,08 мм на завершающей стадии изотермической выдержки (участок

3) значение показателя  $n$  имеет отрицательное значение, что соответствует увеличению размеров образца. Полученные данные коррелируют со значениями линейных размеров, приведенных ранее (рисунок 3.4). В отличие от масс с отработанной формовочной смесью, в массах с сорскими «хвостами» происходит значительное изменение фазового состава после обжига, зависящего в значительной мере от дисперсности сорских «хвостов». Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе сорских «хвостов» различного фракционного состава с компановской глиной представлено в таблице 3.8. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.22.

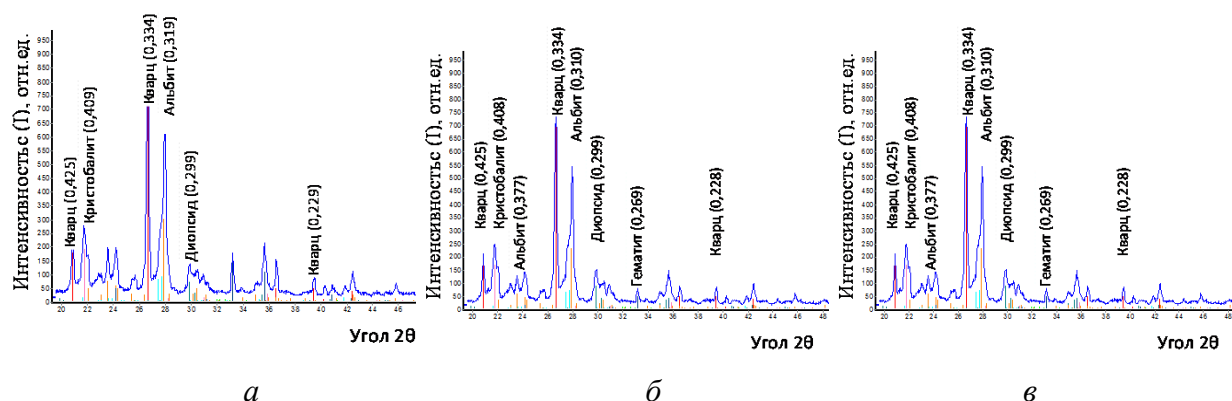


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы обожженных керамических образцов с сорскими «хвостами» различного фракционного состава: а – фр.  $-0,315+0,08\text{мм}$ ; б – фр.  $-0,08+0,056\text{мм}$ ; в – фр.  $-0,056\text{мм}$

Таблица 3.8 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с сорскими «хвостами» различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Размер фракции сорских «хвостов», мм		
	$-0,315+0,08$	$-0,08+0,056$	менее $0,056$
Кварц	49,3	47,9	44,4
Диопсид	7,83	8,12	8,5
Акерманит	0,53	0,63	1,17
Альбит	25,5	20,5	16,8
Анортоклаз	9,90	12,9	18,1
Ларнит	2,16	2,33	2,40
Кристаллит	3,47	4,68	5,09
Гематит	1,83	2,43	3,6

Кристаллическая часть обожженных образцов на основе сорских «хвостов» представлена кварцем, содержание которого уменьшается с 49,3 до 44,4 масс. % при

изменении используемой фракции сорских «хвостов» от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм, что свидетельствует о частичном растворении кварца в расплаве. Также происходит уменьшение фазы альбита с 25,5 до 16,2 масс. %, переходящего в фазу анортоклаза, содержание которого увеличивается с 9,9 до 18,1 масс. %. Исследование микроструктуры композиционного керамического материала проводили на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа. На рисунке 3.23 и 3.24 представлены микроструктуры образцов на основе отработанной формовочной смеси и сорских «хвостов» различного фракционного состава.

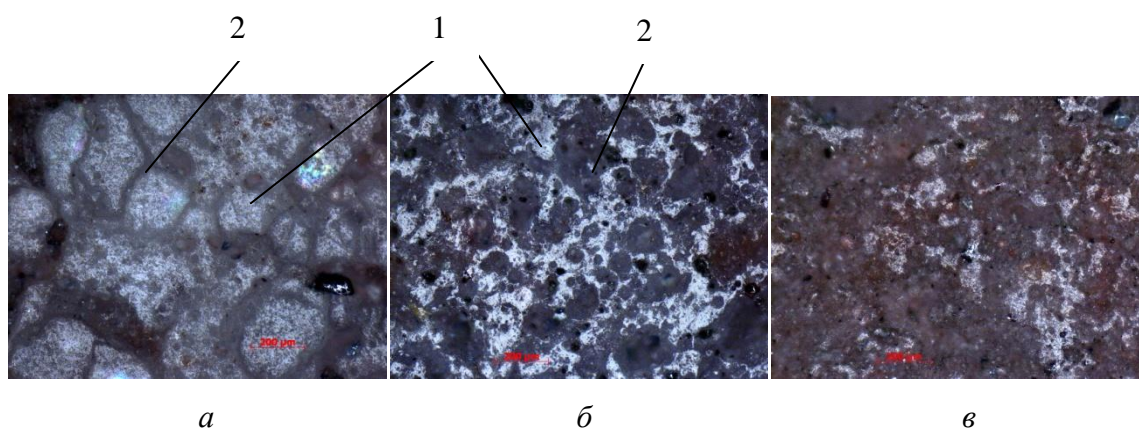


Рисунок 3.23 – Микроструктура образцов на основе отработанной формовочной смеси: *а* – фр. -  $0,315+0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08+0,056$  мм; *в* – фр.  $-0,056$  мм. 1–зерна наполнителя кварца (армирующий компонент); 2–силикатная матрица

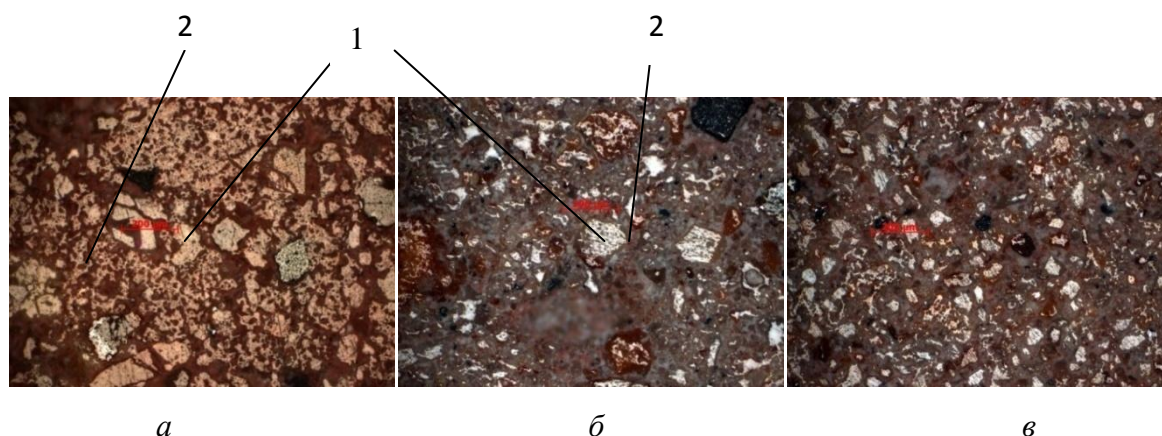


Рисунок 3.24 – Микроструктура образцов на основе сорских «хвостов»: *а* – фр.  $-0,315+0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08+0,056$  мм; *в*– фр.  $-0,056$  мм. 1–зерна наполнителя кварца и полевых шпатов (армирующий компонент); 2–силикатная матрица

Микроструктура керамических образцов соответствует композиционному материалу, состоящему из армирующего наполнителя и матрицы, что в значительной

степени совпадает с разработанной и представленной ранее моделью композиционного керамического материала. Исходя из известных представлений, у большинства керамических материалов разрушение носит хрупкий характер с незначительной пластической деформацией [7, 8]. Процесс разрушения сопровождается образованием и развитием трещин в структуре материала при приложении нагрузок. Прочность материала зависит от природы вещества, способа получения материала и наличия дефектов структуры [10, 60].

В композиционных материалах, в том числе с керамической силикатной матрицей, прочность будет зависеть от природы материалов, образующих композит и их взаимного содержания, а также от реализующегося механизма упрочнения. При разработке модели композиционного керамического материала предположили, что частицы грубозернистых отходов промышленности будут выполнять роль наполнителя (армирующий компонент), упрочняющего силикатную матрицу. С учетом известной классификации данный материал можно отнести к композиционным материалам, упрочненным частицами [2, 7, 8]. Механизм упрочнения связан с торможением образования и развития трещин в материале матрицы. Введение в композит наполнителя с большим модулем упругости по отношению к материалу матрицы приводит к повышению модуля упругости композита в целом, что также приводит к повышению его прочностных свойств.

Оценку прогнозной прочности и модуля упругости моделируемых структур композита проводили, используя принцип аддитивности, применяемый при определении свойств композиционных материалов, как двухфазных систем включение–матрица:

$$R_k = R_1 V_1 + R_2 V_2, \quad (3.2)$$

$$E_k = E_1 V_1 + E_2 V_2, \quad (3.3)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – прочность материала включений и матрицы соответственно;

$E_1$  и  $E_2$  – модуль упругости материала включений и матрицы соответственно;

$V_1$  и  $V_2$  – объемные доли включений и матрицы.

Сравнительную оценку экспериментальных и прогнозных значений прочностных свойств проводили на композиционных керамических материалах на

основе отработанной формовочной смеси. На рисунке 3.25 представлены кривые нагружения композиционного керамического материала на основе наполнителя различного фракционного состава.

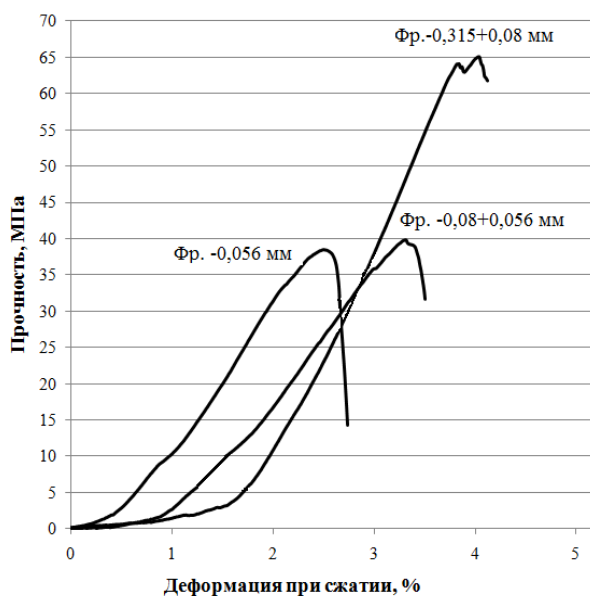


Рисунок 3.25 – Кривые нагружения керамического композиционного керамического материала на основе отработанной формовочной смеси

Предел прочности материала увеличивается с увеличением размера зерен кварцевого наполнителя от 38 до 64 МПа (в 1,8 раза), а модуль упругости от 16,8 до 25,4 ГПа. Прогнозную оценку прочности композиционного материала при сжатии провели для образцов, обожженных при температуре спекания 950 °С. Матричный компонент на основе глины и стеклобоя при данной температуре спекания имеет прочность при сжатии 42 МПа. Теоретическая прочность кварца очень высока (1000–2000 МПа). В расчетах использовали среднее значение прочности при сжатии кварцевой керамики, полученной при температурах обжига 1000–1100 °С, равное 100–150 МПа. В расчетах принято среднее значение в 100 МПа. В результате расчетная прочность керамического композиционного материала по правилу аддитивности составила 75 МПа. Значения расчетной и экспериментальной прочности на сжатие образцов (64 МПа) вполне сопоставимы.

Снижение модуля упругости связывают с наличием открытой и закрытой пористости. Для прогнозирования изменения модуля упругости от уровня пористости материала воспользуемся следующим выражением:



$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2), \quad 3.4$$

где  $E_0$  –модуль упругости материала с нулевым уровнем пористости;

$P$ – объемная доля пор.

Для расчета модуля упругости композиционного керамического материала на основе отработанной формовочной смеси использовали справочные значения модуля упругости кварца (76 ГПа) и силикатной матрицы (70 ГПа). В результате композиционный материал вещественного состава масс. %: отработанная формовочная смесь – 55; глина компановская – 20; стеклобой – 25 имеет расчетное значение модуля упругости 73,3 ГПа. Далее проведен расчет изменения модуля упругости материала в зависимости от общей пористости обожженного материала на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава по уравнению 3.4. Расчетные значения модуля упругости для материалов на основе отработанной формовочной смеси различного фракционного состава соответствуют следующим значениям фр. - 0,315+0,08 мм –30 ГПа; фр. -0,08+0,056 мм–19 ГПа; фр. менее 0,056 мм – 14 ГПа. Полученные расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Согласно полиструктурной теории, значительное увеличение объемного содержания наполнителя возможно только с увеличением размеров его зерен (рисунок 1.1, б). При увеличении объемного содержания наполнителя, прочность материала будет увеличиваться с увеличением размеров зерен наполнителя, что подтверждает достоверность приведенных выше экспериментальных данных.

Крупнозернистый наполнитель способствует повышению энергии разрушения композиционного материала и не приводит к нарушению сплошности материала матрицы [7–10]. Помимо этого прочностные свойства материала снижаются при увеличении общей пористости. Согласно полученным данным, водопоглощение, а следовательно и общая пористость материала, увеличивается с уменьшением размера частиц наполнителя, что также приводит к снижению прочностных свойств композита.

В результате проведенных исследований установили, что формирование структуры и свойств композиционного керамического материала в процессе спекания напрямую зависит от фракционного состава кварцсодержащего наполнителя.

Наибольшими значениями прочности и модуля упругости характеризуется материал, полученный на основе керамической массы оптимального фракционного состава, обеспечивающего формирования рациональной структуры композита.

На основании экспериментальных результатов, представленных в данном разделе главы 3, были опубликованы статьи [147, 148].

### **3.5 Разработка составов керамических масс с кальцийсодержащими техногенными наполнителями**

Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур, предпочтительным является синтез таких кальцийсодержащих соединений, как волластонит  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , анортит  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , диопсид  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и др. С учетом принципов создания малоусадочных масс объектом исследований выбран нефелиновый шлам. Объектом исследования является составы облицовочных масс с содержанием наполнителя композиционного материала в виде нефелинового шлама от 0 до 50 масс. %. Состав матричного материала соответствует (масс. %): 92–глина Компановского месторождения и 8 –кварцевый песок.

На фиксированном уровне поддерживали температуру обжига 1100 °С, относительную формовочную влажность 10 %, время изотермической выдержки 60 мин, фракционный состав нефелинового шлама  $-0,315+0,08$  мм. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.26 и 3.27.

Предельное содержание наполнителя - нефелинового шлама, соответствующее 30 масс. %, определяется границей снижения физико-механических свойств при дальнейшем увеличении содержания отхода. Так, введение нефелинового шлама до 30 масс. % приводит к снижению прочности на 25 %, дальнейшее увеличение содержания отхода до 50 масс. % приводит к падению прочности на 80 %. Предел содержания нефелинового шлама в 30 масс. % определяется также водопоглощением обожженных образцов не выше 12 %.

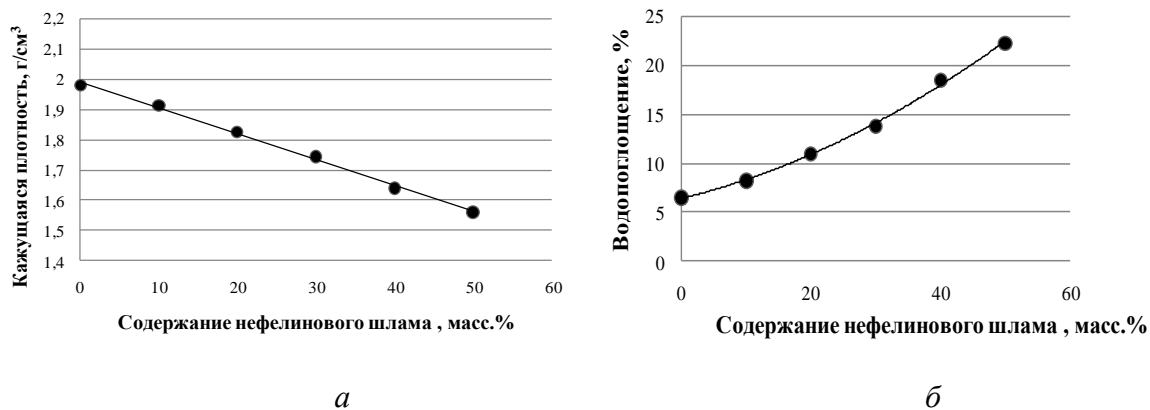


Рисунок 3.26 – Зависимость кажущейся плотности (а) и водопоглощения (б) обожженных образцов от содержания нефелинового шлама

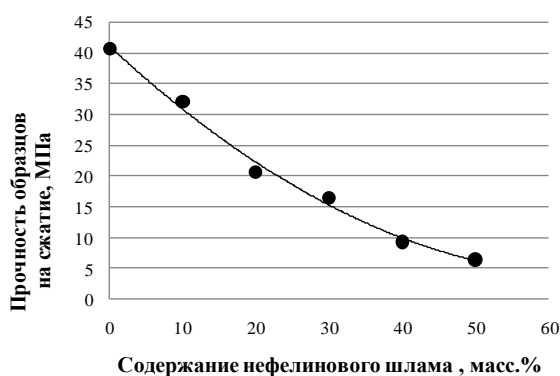


Рисунок 3.27 – Зависимость прочности образцов при сжатии от количества нефелинового шлама

Помимо повышения водопоглощения и снижения прочности образцов при увеличении содержания нефелинового шлама в керамической массе наблюдается значительное снижение кажущейся плотности образцов после обжига. Резкое снижение физико-механических показателей связано с повышенным содержанием карбоната кальция, образующегося в результате взаимодействия оксида кальция с углекислым газом в процессе длительного хранения нефелинового шлама на открытом воздухе. Согласно результатам рентгеноструктурного фазового анализа, содержание карбоната кальция в нефелиновом шламе составляет примерно 18-20 масс. %, что также подтверждается результатами дифференциально-термического анализа (рисунок 2.9). В процессе обжига при температуре порядка 750–800 °С происходит разложение карбоната кальция с выделением углекислого газа, который способствует дополнительному порообразованию в материале матрицы, что и приводит к существенному увеличению водопоглощения и снижению прочности композиционного

материала. Следует также отметить, что наличие карбонатов кальция сказывается на процессах фазообразования, значительно затормаживая их.

Следовательно, для дальнейших исследований по оптимизации фракционного состава наполнителя выбираем вещественный состав керамической массы с содержанием нефелинового шлама–30 масс.%, глины компановской–62 масс. %, кварцевого песка – 8 масс. %, которому соответствует значение молярного соотношения оксида кальция к оксиду кремния  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  равное 0,4.

### 3.6 Оптимизация фракционного состава наполнителя из нефелинового шлама и керамических масс на его основе

Исходным сырьем для проведения исследований являлась тугоплавкая глина Компановского месторождения и техногенные продукты в виде нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината.

Гранулометрический состав нефелинового шлама представлен в таблице 3.9. Микрофотографии монофракций нефелинового шлама представлены на рисунке 3.28.

Таблица 3.9 – Фракционный состав нефелинового шлама

Материал	Содержание фракций, %						
	-1,4 +1 мм	-1+0,8 мм	-0,8 +0,5 мм	-0,5 +0,315 мм	-0,315 +0,08 мм	-0,08 +0,056 мм	менее 0,056 мм
Нефелиновый шлам лежалый	2,89	3,73	6,02	10,21	51,75	18,7	6,44

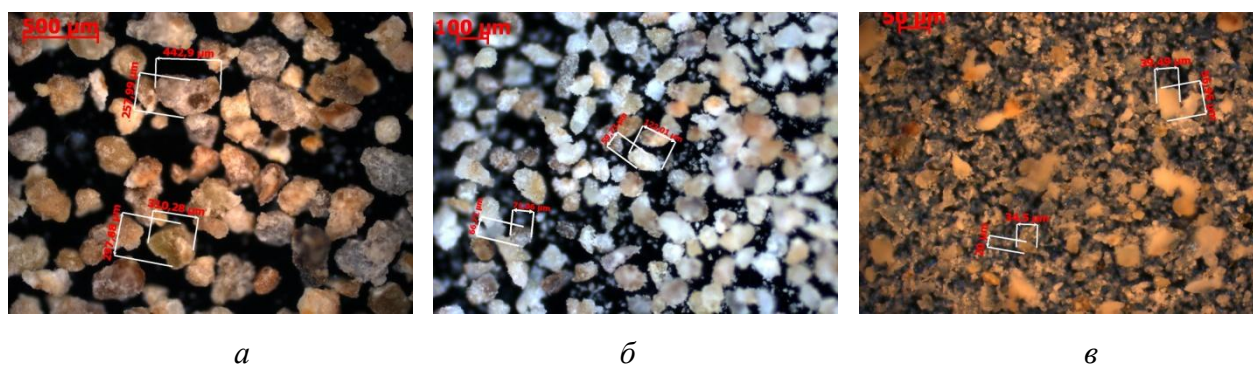


Рисунок 3.28 – Микрофотографии монофракций нефелинового шлама:

*a* – фр. -0,315+0,08 мм; *б* – фр. -0,08+0,056 мм; *в* – фр. -0,056 мм

На рисунке 3.29 представлены модели керамического композиционного материала на основе наполнителя – нефелинового шлама, глины компановской и кварцевого песка с различным фракционным составом нефелинового шлама, соответствующие 1 - 4 строкам симплекса (таблица 3.10).

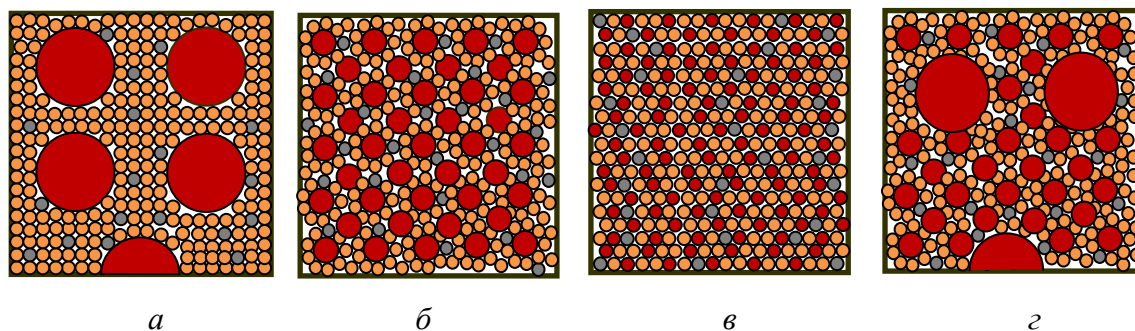


Рисунок 3.29 – Модель упаковки структуры на основе наполнителя – нефелинового шлама (30 масс.%) с матрицей из глины и кварцевого песка фракции менее 0,056 (70 масс.%):  
*a*– фр. -0,315 +0,08 мм; *б*– фр. -0,08+0,056 мм; *в*– фр. менее 0,056; *г*–фр. -0,315 + 0,08 и фр.– 0,08 + 0,056 мм в соотношении 2:1

● – нефелиновый шлам; ● – глина; ● – кварцевый песок

В представленных моделях количество мелкой фракции (глина и кварцевый песок) значительно превышает содержание наполнителя и, следовательно, частицы наполнителя крупной фракции нефелинового шлама является более раздвинутыми по сравнению с моделями на основе кварцсодержащих отходов. В связи с этим изменяется характер упрочнения матрицы композиционного материала. Выбор факторов осуществлялся с учетом рекомендаций по достижению наиболее плотной упаковки, предложенных ранее в разделе 3.3 данной главы и разработанной модели композиционного керамического материала с учетом содержания преобладающей фракции в нефелиновом шламе.

В качестве факторов воздействия были исследованы три фракции наполнителя: фр. -0,315 + 0,08 мм ( $X_1$ ); фр. -0,08 + 0,056 мм ( $X_2$ ); фр. менее 0,056 мм ( $X_3$ ). Оценку процесса формирования структуры разработанного композиционного керамического материала на основе нефелинового шлама также проводили поэтапно. Оптимизацию фракционного состава нефелинового шлама проводили в два этапа: по отношению к наполнителю из нефелинового шлама и керамической массе на его основе. Результаты

оптимизации фракционного состава наполнителя на основе нефелинового шлама представлены в таблице 3.10, на рисунке 3.30.

Таблица 3.10 – План и результаты оптимизации фракционного состава нефелинового шлама

$X_1$ (x) (-0,315 +0,08 мм)	$X_2$ (y) (-0,08 + 0,056мм)	$X_3$ (z) (менее 0,056мм)	Отклик	Плотность после утряски, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент упаковки
1	0	0	$Y_1$	1,334	0,494
0	1	0	$Y_2$	1,19	0,441
0	0	1	$Y_3$	1,15	0,429
2/3	1/3	0	$Y_{112}$	1,344	0,498
1/3	2/3	0	$Y_{122}$	1,198	0,444
0	2/3	1/3	$Y_{223}$	1,072	0,397
0	1/3	2/3	$Y_{233}$	1,116	0,413
2/3	0	1/3	$Y_{113}$	1,308	0,484
1/3	0	2/3	$Y_{133}$	1,256	0,465
1/3	1/3	1/3	$Y_{123}$	1,218	0,451

Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности после утряски  $\rho_t$  и  $K_{TB}$  наполнителя из нефелинового шлама от соотношения фракций:

$$Y(\rho_t) = 1,334 \cdot x + 1,19 \cdot y + 1,15 \cdot z + 0,0405 \cdot x \cdot y + 0,18 \cdot x \cdot z - 0,342 \cdot y \cdot z + 0,6615 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,063 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,387 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 0,1845 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$Y(K_{TB}) = 0,494 \cdot x + 0,441 \cdot y + 0,429 \cdot z + 0,0157 \cdot x \cdot y + 0,0585 \cdot x \cdot z - 0,135 \cdot y \cdot z + 0,2452 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,018 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,135 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 0,0832 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента для плотности после утряски составила  $\epsilon_{cp} = 7,3$ ,  $\delta_{cp} = 14,8$

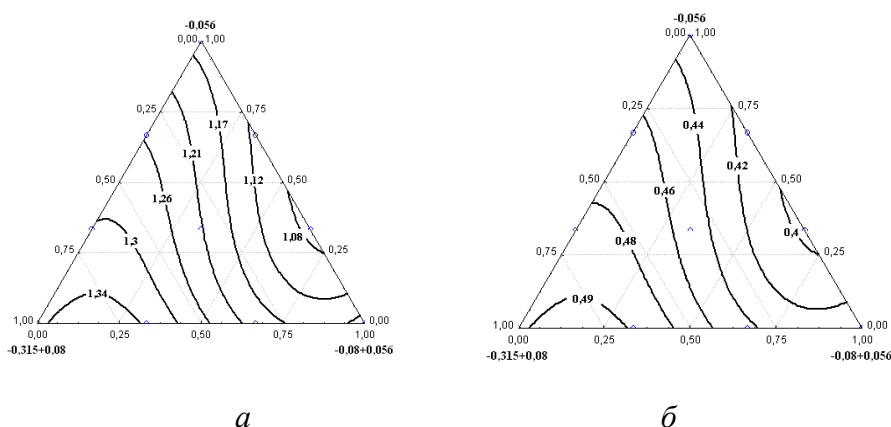


Рисунок 3.30 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного  $K_{TB}$  (б) нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

Максимальная плотность упаковки наполнителя из нефелинового шлама исследуемых фракций ( $K_{ТВ}$  от 0,494 до 0,498, рисунок 3,30, б, достигается при сочетании двух фракций  $-0,315 + 0,08$  мм и  $-0,08 + 0,056$  мм в соотношении 7:3, либо при использовании монофракции наполнителя  $-0,315 + 0,08$  мм.

При этом стоит отметить, что полученные значения плотности после утряски и коэффициента упаковки значительно ниже по сравнению с кварцсодержащими отходами, что связано с высокой пористостью частиц нефелинового шлама, обусловленной процессами его образования. Результаты оптимизации фракционного состава керамической массы на основе наполнителя из нефелинового шлама и матричного материала из глины и кварцевого песка представлены на рисунке 3.31 и соответствующих уравнениях регрессии.

Уравнения регрессии, показывающие зависимость плотности утряски и  $K_{ТВ}$  керамической массы от соотношения фракций нефелинового шлама:

$$Y(\rho_t) = 1,247 \cdot x + 1,21 \cdot y + 1,115 \cdot z - 0,234 \cdot x \cdot y - 0,0022 \cdot x \cdot z - 0,1755 \cdot y \cdot z + 0,45 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,5872 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,099 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 1,1048 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$Y(K_{ТВ}) = 0,45 \cdot x + 0,437 \cdot y + 0,403 \cdot z - 0,0855 \cdot x \cdot y - 0,0022 \cdot x \cdot z - 0,063 \cdot y \cdot z + 0,1665 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 0,2137 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,036 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 0,3847 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента для плотности после утряски керамической массы составила  $\varepsilon_{cp} = 5,6$ ,  $\delta_{cp} = 11,6$

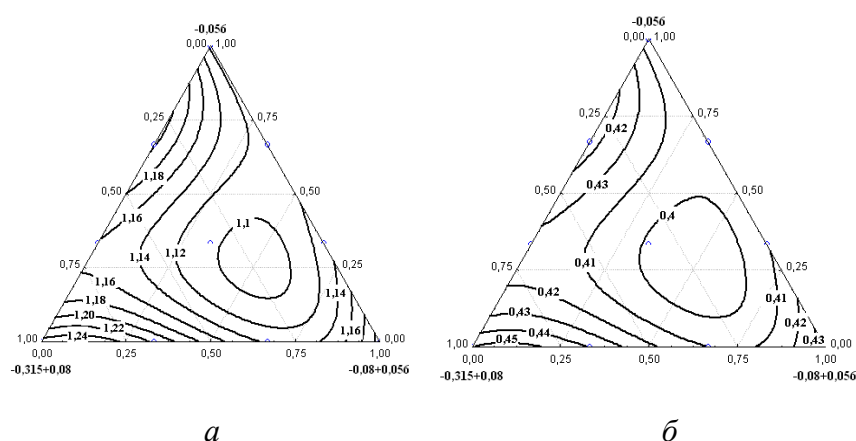


Рисунок 3.31 – Проекция линий равной плотности после утряски (а) и равного  $K_{ТВ}$  (б) керамической массы на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

Анализ представленных зависимостей свидетельствует о возможности получения максимально плотной керамической массы ( $K_{ТВ}$  от 0,39 до 0,45) при

использовании монофракции нефелинового шлама  $-0,315 +0,08$  либо при сочетании двух фракций  $-0,315 +0,08$  мм и  $-0,08 +0,056$  мм в соотношении 7:3 с добавлением мелкой фракции (менее 0,056 мм) глины и кварцевого песка. Значительное содержание мелкой фракции глины и кварцевого песка в шихте (до 70 масс. %), приводит к снижению плотности упаковки шихты, что объясняется образованием частицами малых размеров рыхлых беспорядочных сеток, препятствующих равномерному распределению частиц в объеме и их плотной упаковке. В связи с этим число арочных образований в порошках возрастает, а плотность упаковки уменьшается. При этом пространственная структура из частиц нефелинового шлама значительно раздвигается.

Результаты расхождения расчетных и экспериментальных значений по плотности упаковки керамической массы на основе нефелинового шлама приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Расчетные и экспериментальные значения плотности утряски и коэффициента упаковки

№ п/п	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Плотность после утряски расчетная, г/см <sup>3</sup>	Плотность после утряски экспериментальная, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент упаковки шихты расчетный	Коэффициент упаковки шихты экспериментальный	Расхождение
1	1	0	0	1,310	1,247	0,473	0,450	4,81
2	0	1	0	1,265	1,21	0,457	0,437	4,34
3	0	0	1	1,251	1,115	0,452	0,403	10,87
4	2/3	1/3	0	1,313	1,216	0,474	0,439	8,45
5	1/3	2/3	0	1,268	1,137	0,458	0,410	10,30
6	0	2/3	1/3	1,222	1,132	0,441	0,409	7,37
7	0	1/3	2/3	1,239	1,115	0,447	0,403	9,99
8	2/3	0	1/3	1,302	1,159	0,470	0,418	11,01
9	1/3	0	2/3	1,286	1,202	0,464	0,434	5,48
10	1/3	1/3	1/3	1,274	1,104	0,460	0,399	13,36

Представленные в таблице данные свидетельствуют об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных значений плотности упаковки керамических масс.

Результаты исследований влияния фракционного состава керамической массы на прочность сформованных и высушенных образцов на стадии формирования конденсационных структур представлены на рисунке 3.32



Уравнение регрессии, показывающее зависимость прочности сухих необожженных образцов от соотношения фракций нефелинового шлама:

$$Y(R_{\text{сж.сух.}}) = 15,7143 \cdot x + 13,5714 \cdot y + 12,8571 \cdot z - 4,1786 \cdot x \cdot y - 5,1429 \cdot x \cdot z - 5,4643 \cdot y \cdot z + 2,8929 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 2,5714 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 3,5357 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 0,6429 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента для прочности при сжатии сухих образцов составила  $\varepsilon_{\text{ср}} = 3,4$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 8,9$ .

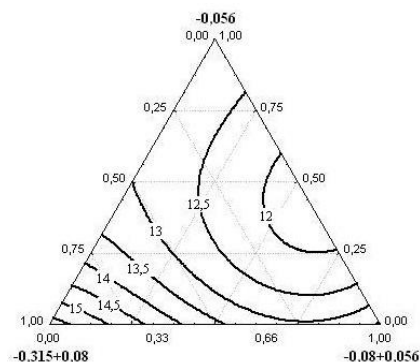


Рисунок 3.32 – Проекция линий равной прочности на сжатие сухих необожженных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

Анализ представленных зависимостей свидетельствует о возможности получения максимальной прочности на сжатие сухих образцов при использовании монофракции  $-0,315 + 0,08$  мм и двухфракционной смеси  $-0,315 + 0,08$  мм и  $-0,08 + 0,056$  мм в соотношении 7:3 с добавлением мелкой фракции глины и кварцевого песка. Результаты исследований влияния фракционного состава керамической массы на основе нефелинового шлама на физико-механические свойства обожженных образцов на стадии формирования кристаллизационных структур представлены на рисунке 3.33. Уравнения регрессии, показывающие зависимость кажущейся плотности, водопоглощения и прочности на сжатие обожженных образцов от фракционного состава шихты при температуре обжига  $1100$  °С:

$$Y(\rho_t) = 1,83 \cdot x + 1,66 \cdot y + 1,57 \cdot z - 0,09 \cdot x \cdot y - 0,135 \cdot x \cdot z + 0,045 \cdot y \cdot z - 0,045 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 0,09 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 0,54 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 0,36 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$Y(W) = 11,72 \cdot x + 15,03 \cdot y + 18,93 \cdot z + 7,2 \cdot x \cdot y + 2,7 \cdot x \cdot z + 2,227 \cdot y \cdot z - 1,53 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) - 1,26 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 15,592 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) - 5,782 \cdot x \cdot y \cdot z$$

$$Y(R_{\text{сж}}) = 18 \cdot x + 12,916 \cdot y + 6,926 \cdot z - 11,058 \cdot x \cdot y - 4,146 \cdot x \cdot z - 3,421 \cdot y \cdot z + 2,349 \cdot x \cdot y \cdot (x - y) + 1,935 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) - 23,947 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 8,881 \cdot x \cdot y \cdot z$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{cp} = 0,32$ ,  $\delta_{cp} = 5,26$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{cp} = 0,13$ ,  $\delta_{cp} = 6,61$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{cp} = 2,48$ ,  $\delta_{cp} = 5,52$ .

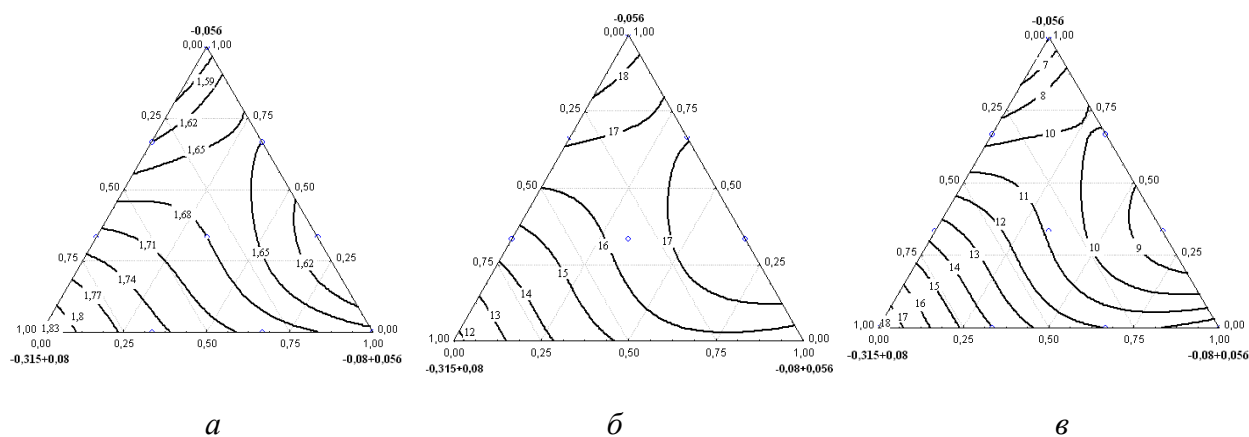


Рисунок 3.33 – Проекция линии равной кажущейся плотности (*a*), водопоглощения (*б*) и прочности при сжатии образцов на трехкомпонентный симплекс при температуре обжига 1100 °С

Анализ представленных зависимостей показывает, что максимальные кажущаяся плотность (1,83 г/см<sup>3</sup>) и прочность (18 МПа), а также минимальное водопоглощение (11,72 %) образцов достигается при введении в керамическую массу нефелинового шлама фракции -0,315 +0,08 мм в сочетании с глиной и кварцевым песком фракции менее 0,056 мм.

### 3.7 Физико-химические особенности процесса спекания керамических масс на основе нефелинового шлама

Основные свойства облицовочного керамического материала в значительной степени обусловлены характером фазовых превращений, происходящих при обжиге материала, а также структурой и фазовым составом черепка. Существенную роль оказывает течение физико-химических процессов в отдельных компонентах разработанного композиционного материала на основе нефелинового шлама. В качестве матричного материала композита выступают глинистый и кварцевый компоненты. Структура в виде спека крупной фракции нефелинового шлама, а также новообразования, кристаллизующиеся на основе нефелинового шлама и

подшихтовочных материалов, могут расцениваться как включения, равномерно распределенные в матрице и выполняющие упрочняющую функцию. На рисунке 3.34 представлены dilatометрические кривые спекания образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава, выполненные с целью исследования кинетики спекания керамических масс.

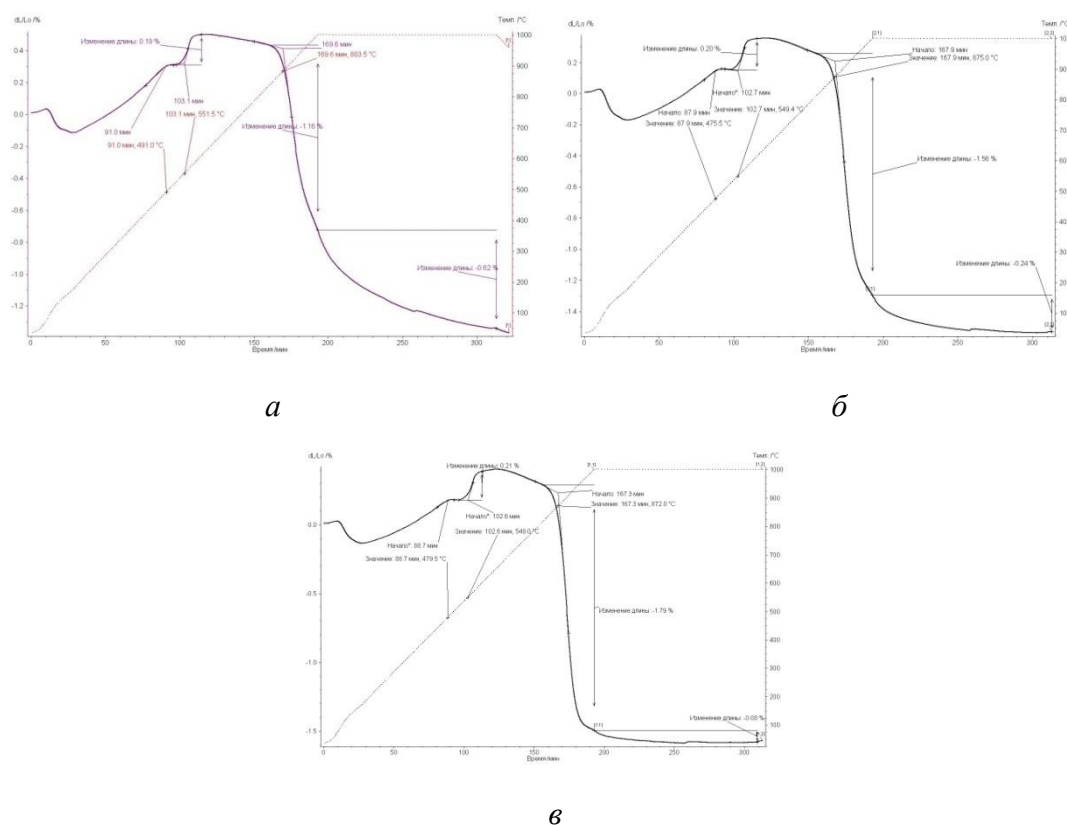


Рисунок 3.34 – Дилатометрические кривые спекания керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава: а – фр.  $-0,315 +0,08$  мм; б – фр.  $-0,08 +0,056$  мм; в – фр. менее  $0,056$  мм

В процессе нагрева от 20 до 200 °С после незначительного теплового расширения наблюдается усадка образца на 0,2–0,25 %, связанная с удалением физически связанной воды и с переходом керамической массы в высушенное состояние. Далее в процессе нагрева происходит тепловое расширение образца, сопровождающееся практически линейным увеличением его геометрических размеров. При достижении температуры 573 °С происходит увеличение (на 0,19–0,21 %) размеров образцов, связанное с полиморфным превращением кварца из β- в α-модификацию. Начало интенсивной усадки образцов фиксируется при температуре 875–885 °С. Для

интерпретации результатов dilatометрических измерений построен график зависимости относительной усадки от продолжительности спекания, принимая за нулевую точку начало усадки при температуре 750 °С (рисунок 3.35). Кривые усадки разбиты на два участка. Участок 1 соответствует усадке образцов в интервале температур 750–1000 °С, участок 2 – усадке образцов при изотермической выдержке при температуре 1000 °С в течении двух часов.

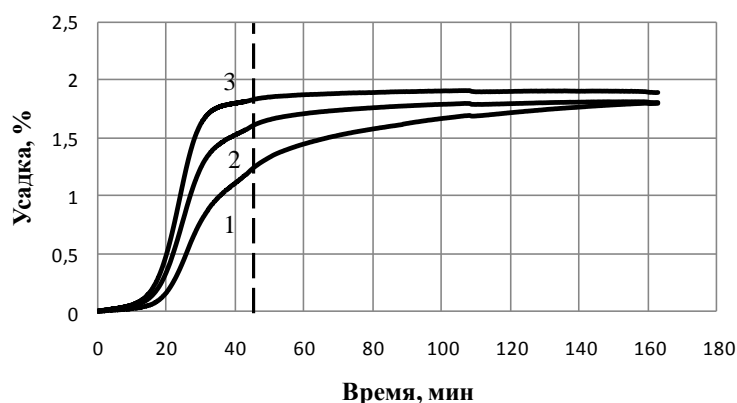


Рисунок 3.35 – Изменение относительной линейной усадки во времени масс с нефелиновым шламом различного фракционного состава: 1 – фр. -0,315+0,08 мм; 2 – фр. -0,08+0,056 мм; 3– фр. -0,056 мм

Результаты измерения относительной усадки образцов на участке 1 и 2, а так же общей огневой усадки представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Усадка керамических образцов в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама

Фракция, мм	Усадка образца, %		Общая усадка, %
	Участок 2 (рис.3.40)	Участок 1 (рис.3.40)	
-0,315+0,08	0,62	1,16	1,78
-0,08+0,056	0,24	1,56	1,8
-0,056	0,08	1,79	1,87

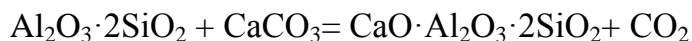
Как видно из рисунка 3.35, характер усадки зависит от фракционного состава нефелинового шлама при одинаковом вещественном составе исследуемой керамической шихты. Следует также отметить, что наиболее интенсивная усадка происходит на неизотермическом участке (участок 1). При изменении используемой фракции

нефелинового шлама от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени увеличивается от 1,16 до 1,79 % (рис. 3.40). Характер усадки при изотермической выдержке также зависит от фракционного состава нефелинового шлама (участок 2). При изменении используемой фракции нефелинового шлама от  $-0,315+0,08$  до  $-0,08+0,056$  и далее до  $-0,056$  мм усадка на данном участке за равный промежуток времени уменьшается от 0,62 до 0,08 %. Общая огневая усадка образцов с изменением используемых фракций нефелинового шлама увеличивается от 1,78 до 1,87 %. Анализируя полученные результаты, можно предположить, что изменение фракционного состава нефелинового шлама, входящего в керамическую массу, в сочетании с глиной Компановского месторождения и кварцевым песком фракции менее 0,056 мм приводит к изменению характера усадки образцов во времени и изменению механизма спекания керамической системы в целом. Различную усадку образцов в зависимости от размера частиц нефелинового шлама можно объяснить с точки зрения упаковки частиц на стадии образования коагуляционно-конденсационных структур. Масса, содержащая крупную фракцию нефелинового шлама  $-0,315+0,08$  мм, образует более плотную упакованную систему по сравнению с шихтами, содержащими фракции нефелинового шлама  $-0,08+0,056$  и  $-0,056$  мм и дает меньшую усадку на стадии начального спекания системы, связанную со значительным перераспределением частиц, направленным на уменьшение занимаемого ими объема, особенно в присутствии жидкой фазы. Помимо плотности упаковки керамической массы усадка зависит от процессов образования новых кристаллических фаз и реализующегося механизма спекания при переходе от коагуляционной к конденсационно-кристаллизационной структуре.

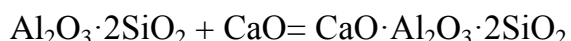
Силикатно-кальциевый состав нефелинового шлама, его высокая основность, низкое содержание щелочей и соединений железа, а также его фазовая характеристика с преобладающей фазой двухкальциевого силиката определяет возможность его использования в сочетании с глиной в качестве кислого компонента керамической массы для производства керамических материалов. Прогнозируемыми упрочняющими кристаллическими фазами могут явиться геленит и анортит, синтез которых, предположительно в твердой фазе, может наблюдаться при температуре выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и идти наиболее активно при  $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, основной кристаллической фазой в

керамической облицовочной массе при температуре 1000 °С предполагается волластонит и  $\beta$ - волластонит.

В связи с наличием в химическом составе исследованных шихт значительного количества оксида кальция в керамическом черепке возможно образование первоначального анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  по реакции:



При повышении до оптимальной температуры обжига керамического материала в 1100 °С образование анортита возможно по реакции :



Проведенный анализ возможных фазовых превращений в керамической шихте на основе глинистого сырья различного минералогического состава, нефелинового шлама с подшихтовкой кварцевым песком позволяет прогнозировать образование отдельных кристаллических фаз, синтезируемых, в основном, в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ : муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  или силлиманит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , волластонит  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , анортит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

Как следует из проведенных исследований физико-химических процессов формирование волластонита, анортита, аккерманита и геленита возможно уже на стадии твердофазных реакций. Данные по термодинамическим расчетам приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 –Термодинамические характеристики соединений

Соединение	$\Delta H^0_{1298}$	$\Delta G^0_{1298}$	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Карбонат кальция $\text{CaCO}_3$	-1206,87	-1128,76	104,52	21,92	-25,94
Метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-3310	-3100	231,70	33,52	-64,19
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	-4238,11	-3859,7	269,66	57,35	-70,70
Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	-3958,02	-3762,13	224,91	74,01	-3,72
Ларнит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2309,58	-2194,26	151,74	36,96	-30,31
Оксид углерода $\text{CO}_2$	-393,51	-394,38	44,14	9,04	-8,54
Волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1575,86	-1545,8	111,54	15,1	-27,30
Оксид кремния $\alpha$ -кварц	-880,1	-857,243	46,98	34,33	-11,3

Анализ расчетных значений  $\Delta G^0_{\tau}$  позволяет отметить, что для всех рассмотренных реакций энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что свидетельствует о возможности их протекания. Термодинамическая вероятность протекания реакций с изменением температур в области спекания керамических масс

значительно возрастает для реакций образования анортита и геленита (рисунок 3.36). Выявленные закономерности подтверждают значительную взаимосвязь реакций образования анортита и геленита от температуры. Синтез волластонита характеризуется значительно меньшей энергетикой и в значительной степени определяется кинетическими факторами.

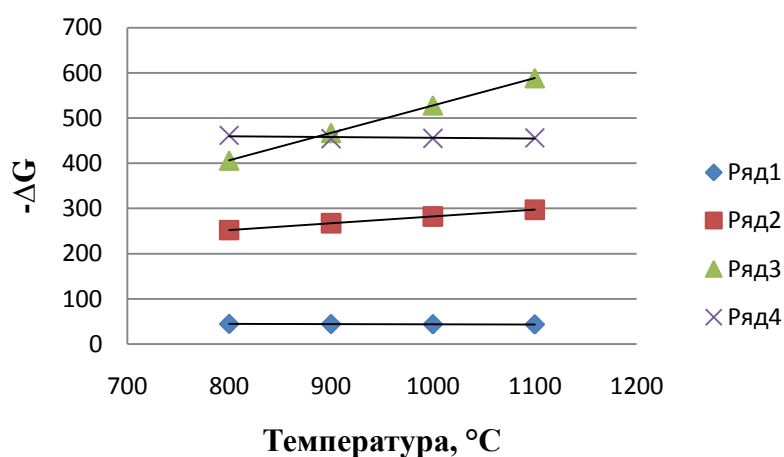


Рисунок 3.36 – Температурная зависимость энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) образования кристаллических фаз в процессе обжига: ряд 1 – волластонит; ряд 2 – анортит; ряд 3 – геленит; ряд 4 – муллит

Содержание кристаллических фаз в обожженных образцах на основе нефелинового шлама различного фракционного состава представлено в таблице 3.14. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.37.

Таблица 3.14 – Содержание основных кристаллических фаз в обожженных образцах с нефелиновым шламом различного фракционного состава

Содержание кристаллических фаз, масс. %	Фракция нефелинового шлама, мм		
	-0,315+0,08	-0,08+0,056	менее 0,056
Кварц	53,1	49,2	48,7
Альбит	6,13	7,57	7,12
Анортоклаз	3,95	5,24	5,82
Ларнит	14,3	10,3	6,12
Акерманит	4,13	4,15	4,74
Кристобалит	1,35	2,19	2,01
Анортит	5,83	6,83	5,03
Волластонит	5,52	9,50	16,2
Силлиманит	3,21	2,67	1,76
Гематит	2,36	2,18	2,36

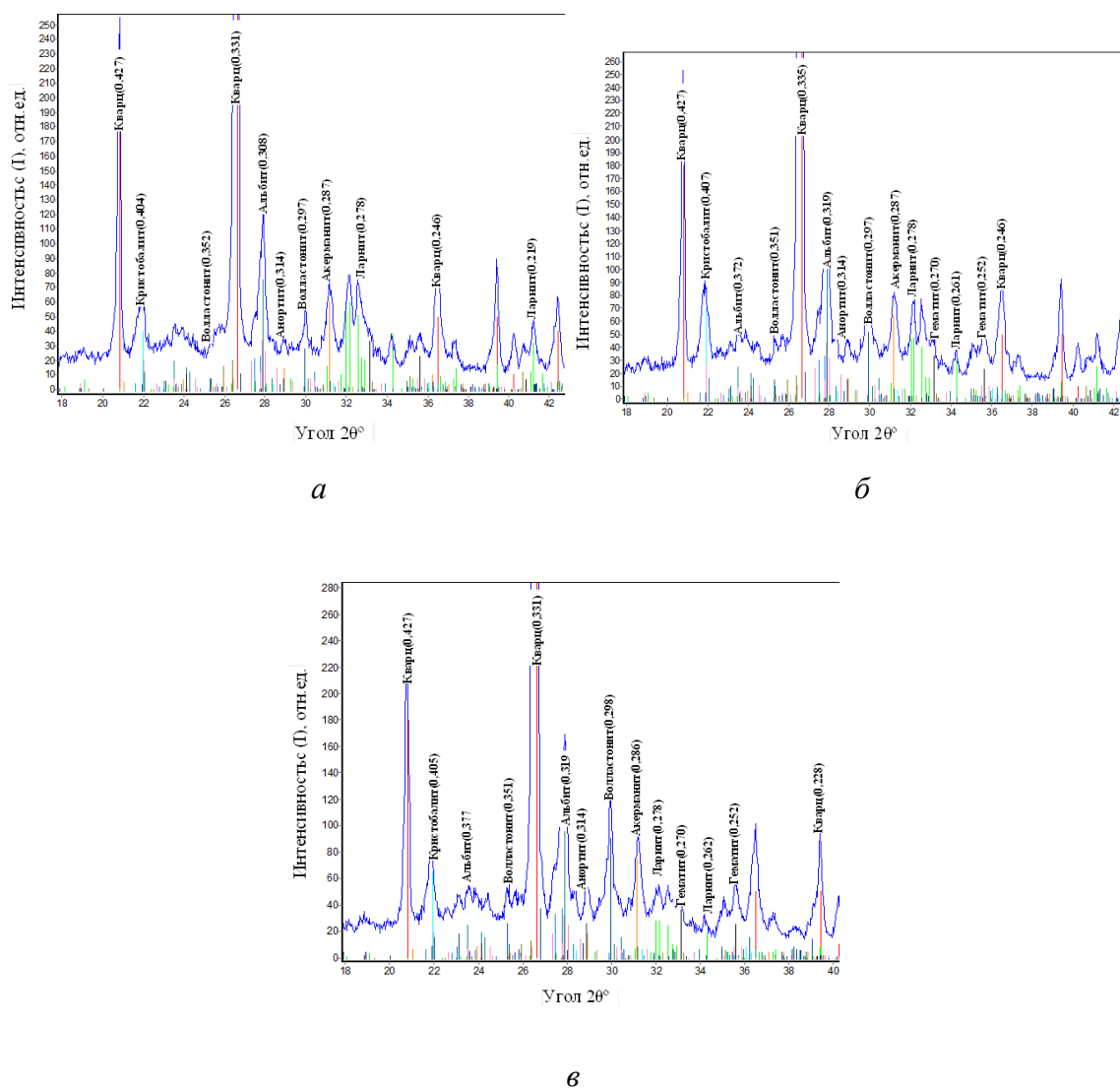


Рисунок 3.37 – Рентгенограммы обожженных керамических образцов с нефелиновым шламом различного фракционного состава: *а* – фр.  $-0,315+0,08$  мм; *б* – фр.  $-0,08+0,056$  мм; *в* – фр. менее  $0,056$  мм

Образование волластонита возможно за счет протекания нескольких химических реакций. Синтез волластонита возможен за счет непосредственного взаимодействия свободного оксида кремния  $\text{SiO}_2$  со свободным оксидом кальция  $\text{CaO}$  и карбонатом кальция  $\text{CaCO}_3$ , а так же за счет взаимодействия двухкальцевого силиката (ларнита) с кремнеземом по реакции  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3$  ( $\beta$ -волластонит). Протекание данных реакций в температурном интервале  $800\text{--}1100$  °С подтверждается термодинамическими расчетами. Кинетика реакций в дисперсных системах, протекающих в твердой фазе, зависит от количественного соотношения участвующих компонентов и от площади контакта между частицами. Кинетически наиболее вероятно образование волластонита за счет взаимодействия ларнита с оксидом кремния, так как содержание ларнита в



исходном нефелиновом шламе доходит до 80–85 масс. %. Источником оксида кремния, по-видимому, является кремнезем, образующийся при разложении глинистых минералов и кварц, содержащийся в исходном глинистом сырье и песке (подшихтовочный компонент). Сказанное выше подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Исходя из полученных результатов видно, что с уменьшением размеров частиц нефелинового шлама происходит увеличение содержания волластонита от 5,52 до 16,2 масс. % и уменьшение содержания ларнита от 14,3 до 6,12 масс. %, при этом наблюдается незначительное уменьшение с 53,1 до 48,7 масс. % содержания кварца.

Определение возможного механизма спекания проведено по стандартной методике обработки данных усадки образцов при изотермической выдержке по уравнению 3.1.

Кривые усадки образцов при изотермической выдержке носят затухающий характер, усиливающийся при уменьшении размеров частиц нефелинового шлама, на которых можно выделить три участка (рисунок 3.38).

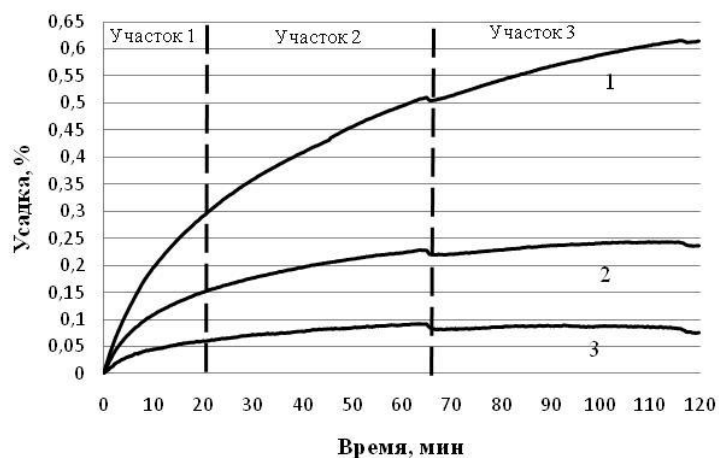


Рисунок 3.38 – Изменение относительной линейной усадки во времени образцов с нефелиновым шламом различного гранулометрического состава: 1 – фр.  $-0,315+0,08$  мм; 2 – фр.  $-0,08+0,056$  мм; 3 – фр. менее 0,056 мм

Результаты определения показателя  $n$  представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Изменение показателя  $n$  в уравнении  $\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = K\tau^n$  в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама

Фракция нефелинового шлама, мм	Показатель $n$		
	Участок 1	Участок 2	Участок 3
-0,315+0,08	3,9778	1,0948	0,4751
-0,08+0,056	1,5488	0,38	0,1003
-0,056	0,472	0,1123	0,0166

При уменьшении размера фракции нефелинового шлама происходит снижение численного значения показателя  $n$  на всех участках изотермической выдержки. Спекание керамических систем на основе глинистых компонентов сопровождается образованием значительного количества жидкой фазы, следовательно, кинетику спекания исследуемых керамических масс следует оценивать с позиции классической теории жидкофазного спекания. Но при этом следует учитывать образование (синтез) значительного количества новых кристаллических фаз, которые будут оказывать влияние на механизм спекания.

Анализируя данные по изменению значения показателя  $n$  в зависимости от фракционного состава нефелинового шлама, входящего в состав керамических масс, можно предположить реализацию следующих механизмов спекания. Для фракции нефелинового шлама (-0,315 +0,08 мм) высокому значению показателя  $n$  (3,97) в начальный период изотермической выдержки соответствует механизм перегруппировки частиц, завершающий начальную стадию жидкофазного спекания. В дальнейшем, в процессе изотермической выдержки происходит постепенное уменьшение количества жидкой фазы и, предположительно, происходит переход к твердофазному спеканию по механизму диффузионно-вязкого течения (участок 2, показатель  $n = 1$ ), завершающемуся по механизму объемной диффузии (участок 3, показатель  $n = 0,47$ ).

Спекание керамических масс, содержащих более мелкие фракции нефелинового шлама (-0,08 +0,056 мм) и (менее 0,056 мм), протекает иначе. Процесс перегруппировки частиц заканчивается еще на стадии неизотермического спекания за счет образования кристаллической фазы волластонита со значительным снижением количества жидкой фазы, чему свидетельствуют рентгенографические исследования спеченных образцов. Кристаллизация волластонита способствует формированию каркаса из разнонаправленных игольчатых кристаллов, о чем свидетельствует уменьшение усадки

и показателя  $n$  на стадии изотермической выдержки. При этом в период изотермической выдержки в керамических массах реализуется твердофазный процесс спекания по механизму объемной диффузии, начиная с участка 2 для фракции нефелинового шлама ( $-0,08+0,056$  мм) ( $n=0,38$ ) и участка 1 для фракции (менее  $0,056$ ) ( $n=0,47$ ).

Микроструктура образцов композиционного керамического материала на основе нефелинового шлама регулируемого фракционного состава, обожженных при температуре  $1100$  °С, представлена на рисунке 3.39.

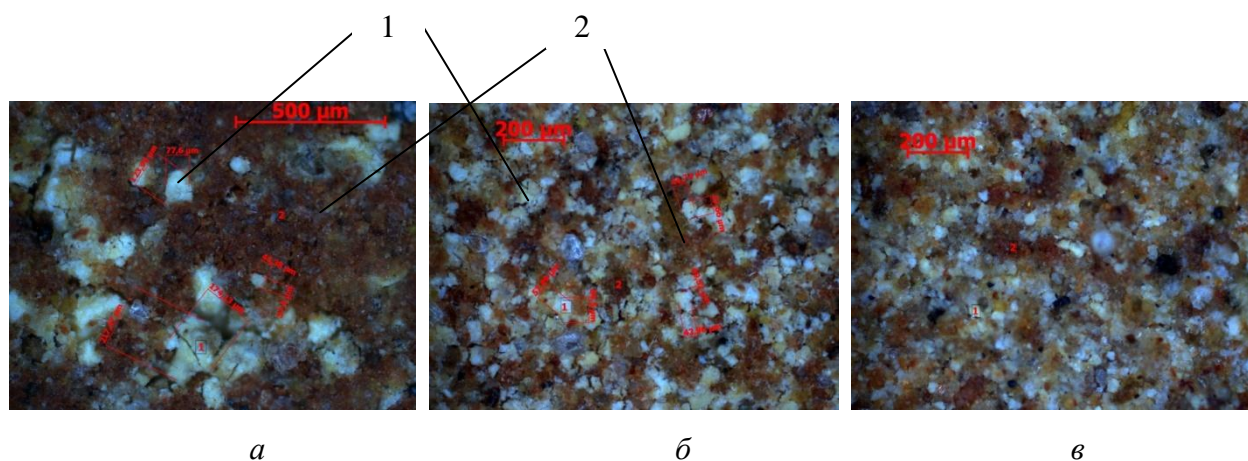


Рисунок 3.39 – Микроструктура керамического композиционного на основе нефелинового шлама: а – фр.  $-0,315+0,08$  мм; б – фр.  $-0,08+0,056$  мм; в– фр. менее  $0,056$  мм. 1 – зерна нефелинового шлама; 2 – силикатная матрица

Микроструктура в значительной степени совпадает с разработанной и приведенной на рисунке 3.29 моделью формирования коагуляционных структур в композиционном материале в зависимости от размера наполнителя и матрицы. Существенным отличием структуры керамического материала на основе нефелинового шлама является большая раздвижка зерен наполнителя.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения композиционных керамических материалов на основе нефелинового шлама. На основании экспериментальных результатов, представленных в разделах 3.5–3.6 главы 3, были опубликованы статьи [150–152, 154, 155]. Получен патент [157].

#### **Выводы по главе:**

1. Установлена принципиальная возможность получения композиционных керамических материалов с использованием в качестве наполнителя техногенных продуктов. Выявлен оптимальный вещественный состав керамического

композиционного материала для различных грубозернистых наполнителей. Композиционному материалу с наполнителем из кварцсодержащих отходов соответствует оптимальный состав (масс. %): отработанная формовочная смесь или сорские «хвосты» – 55; глина компановская – 20; стеклобой – 25. Композиционному материалу с наполнителем из кальцийсодержащих отходов соответствует оптимальный состав (масс. %): нефелиновый шлам – 30; глина компановская 62; кварцевый песок 8.

2. Разработана модель композиционного керамического материала с наполнителем из грубозернистых отходов промышленности в сочетании с силикатной матрицей с различной степенью раздвижки зерен наполнителя.

3. Методом симплекс–решеточного планирования выявлен оптимальный фракционный состав грубозернистого наполнителя и керамической массы на его основе. Наибольшая плотность упаковки грубозернистого наполнителя исследуемых фракций, как на основе отработанной формовочной смеси ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,60 до 0,64), на основе сорских «хвостов» ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,64 до 0,67), так и на основе нефелинового шлама ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,494 до 0,498) достигается при сочетании двух фракций  $-0,315 +0,08$  мм и  $-0,08 +0,056$  мм в соотношении 7:3, либо при использовании монофракции наполнителя  $-0,315+0,08$  мм.

В керамической массе, состоящей из наполнителя и матричного материала максимальное значение коэффициента упаковки, как на основе отработанной формовочной смеси ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,051 до 0,573), на основе сорских «хвостов» ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,550 до 0,597) так и на основе нефелинового шлама ( $K_{\text{ТВ}}$  от 0,39 до 0,45) достигается в двухфракционной смеси, содержащей крупную монофракцию наполнителя ( $-0,315 +0,08$  мм) и мелкую фракцию (менее 0,056 мм) матричного материала.

4. Физико-химическими исследованиями выявлены особенности процесса спекания керамических композитов на основе отходов промышленности, установлена взаимосвязь усадки и фазообразования в процессе обжига от размера частиц наполнителя.

5. Экспериментальными и расчетными методами выявлено изменение прочностных характеристик материала, в частности модуля Юнга, от размеров частиц наполнителя в композиционных материалах на основе отработанной формовочной смеси.

6. Выявлена взаимосвязь фракционного состава, как грубозернистого техногенного наполнителя, так и керамической массы на его основе с физико-

механическими свойствами фасадной керамической плитки. На основе керамических композиционных масс с высоким содержанием наполнителя в виде техногенных продуктов получены образцы керамической плитки с водопоглощением менее 12 % и прочностью при сжатии до 55 МПа. При этом спеченные массы на разнообразном грубозернистом наполнителе характеризуются минимальными изменениями линейных размеров в процессе обжига, что делает их перспективными для реализации скоростного обжига.

## **ГЛАВА 4 Синтез керамических композиционных материалов на базе кварцсодержащего техногенного сырья**

Исходным сырьем для проведения исследований выбраны глины компановская и суглинок садовый, стеклобой, сорские «хвосты» и отработанная формовочная смесь.

При проектировании составов керамических масс на основе наполнителя с высоким содержанием кварца учитывались модификационные превращения  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кристобалит,  $\beta$ -кристобалита в  $\alpha$ -кристобалит (и обратно), как наиболее часто встречающиеся и имеющие наибольшие объемные эффекты превращения. Для предотвращения растрескивания или разрушения изделий из-за объемных изменений при модификационных превращениях кремнезема в исследованиях предусмотрено введение в состав масс комплексных добавок ( $R_2O+RO$ ), обеспечивающих образование жидкой фазы не менее 35 %, что может позволить растворять кремнезем в образующейся жидкой фазе и препятствовать превращению кремнезема в кристобалит.

С учетом проведенного анализа теоретических предпосылок спекания масс с высоким содержанием свободного кремнезема, определены основные условия проведения экспериментальных работ. Основными факторами, намеченными в исследованиях для изучения их влияния на процессы образования кристаллизационных структур являются: температура обжига (от 950 до 1050 °С), продолжительность изотермической выдержки (от 30 до 90 мин), количество отходов (от 45 до 55 масс. %), давление формования (от 30 до 40 МПа).

### **4.1 Оптимизация параметров получения композиционного керамического материала**

Исследования проведены на тугоплавкой каолинито- гидрослюдистой глине Компановского месторождения, а также монтмориллонитово-каолинитово-гидрослюдистом суглинке Садового месторождения, являющиеся пластичным связующим элементом матрицы.

В качестве параметров оптимизации выбраны водопоглощение, % ( $Y_1$ ), кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup> ( $Y_2$ ) и прочность на сжатие, МПа ( $Y_3$ ). Выбор данных

параметров оптимизации основан на существенном их влиянии на эксплуатационные свойства, обеспечивающие долговечность изделий. Факторами воздействия на параметры оптимизации выбрано отношение свободного кремнезема к сумме плавней  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$  ( $X_1$ ), время изотермической выдержки, мин ( $X_2$ ), температура обжига, °С ( $X_3$ ), давление формования, МПа ( $X_4$ ). На фиксированном уровне поддерживался оптимальный фракционный состав кварцсодержащего наполнителя – фр.  $-0,315+0,08$  мм и матрицы – фр. менее 0,056 мм, а также относительная формовочная влажность 10 масс. %. Выбор диапазона изменения соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$  базировался на расчетах химического состава масс в зависимости от вещественного состава керамической массы и содержания в ней наполнителя и учитывал рекомендуемое содержание жидкой фазы в матричном материале в пределах 30–35 масс. %. Уровни факторов и интервалы варьирования для реализации экспериментов приведены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Уровни факторов и интервалы варьирования для керамической массы с наполнителем – отработанной формовочной смесью

Фактор	Нижний уровень(-1)	Нулевой уровень( $z_i^0$ )	Верхний уровень(+1)	Интервал варьирования( $\Delta z_i$ )
$\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$	1,02	1,19	1,36	0,17
Время выдержки, мин	30	60	90	30
Температура обжига, °С	950	1000	1050	50
Давление формования, МПа	30	35	40	5

Таблица 4.2 – Уровни факторов и интервалы варьирования для керамической массы с наполнителем – сорскими «хвостами»

Фактор	Нижний уровень(-1)	Нулевой уровень( $z_i^0$ )	Верхний уровень(+1)	Интервал варьирования( $\Delta z_i$ )
$\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$	0,83	0,96	1,09	0,13
Время выдержки, мин	30	60	90	30
Температура обжига, °С	950	1000	1050	50
Давление формования, МПа	30	35	40	5

Матрица планирования и результаты эксперимента при различных наполнителях приведены в таблице 4.3–4.4 и в соответствующих уравнениях регрессии.

Таблица 4.3 – Матрица планирования и результаты эксперимента с наполнителем - отработанной формовочной смесью

Номер опыта	План эксперимента								Отклик		
	В безразмерном масштабе				В натуральном масштабе						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	SiO <sub>2св</sub> /Σ <sub>пл</sub>	τ, мин	T, °C	P <sub>пресс</sub> , МПа	W, %	ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа
1	1	1	1	1	1,36	90	1000	40	4,81	1,95	45
2	-1	1	1	1	1,02	90	1000	40	3,03	2,02	58
3	1	-1	1	1	1,36	30	1000	40	5,65	1,94	41
4	-1	-1	1	1	1,02	30	1000	40	4,19	2,02	48
5	1	1	-1	1	1,36	90	950	40	6,86	1,93	39
6	-1	1	-1	1	1,02	90	950	40	6,17	2,03	46
7	1	-1	-1	1	1,36	30	950	40	8,06	1,95	32
8	-1	-1	-1	1	1,02	30	950	40	7,39	2,00	40
9	1	1	1	-1	1,36	90	1000	30	5,10	1,91	41
10	-1	1	1	-1	1,02	90	1000	30	3,89	2,02	52
11	1	-1	1	-1	1,36	30	1000	30	5,53	1,91	37
12	-1	-1	1	-1	1,02	30	1000	30	4,77	2,00	43
13	1	1	-1	-1	1,36	90	950	30	7,43	1,90	35
14	-1	1	-1	-1	1,02	90	950	30	6,03	2,00	41
15	1	-1	-1	-1	1,36	30	950	30	7,88	1,91	29
16	-1	-1	-1	-1	1,02	30	950	30	7,45	1,99	36

Уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_1(W) = 5,89 - 0,53x_1 - 0,48x_2 - 1,27x_3;$$

$$Y_2(\rho_{\text{каж}}) = 1,97 - 0,04x_1;$$

$$Y_3(R_{\text{сж}}) = 41,44 - 4,16x_1 + 3,21x_2 + 4,16x_3.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,5$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 9,14$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,15$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 7,68$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 6,37$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 16,15$ .



Таблица 4.4 – Матрица планирования и результаты эксперимента с наполнителем – сорскими «хвостами»

Номер опыта	План эксперимента								Отклик		
	В безразмерном масштабе				В натуральном масштабе						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> св/∑ <sub>пл</sub>	τ, мин	T, °C	P <sub>прес</sub> , МПа	W, %	ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup>	R <sub>сж</sub> , МПа
1	1	1	1	1	1,09	90	1050	40	6,63	2,04	35
2	-1	1	1	1	0,83	90	1050	40	6,54	2,05	50
3	1	-1	1	1	1,09	30	1050	40	7,46	2,05	25
4	-1	-1	1	1	0,83	30	1050	40	6,77	2,07	34
5	1	1	-1	1	1,09	90	950	40	7,48	2,05	30
6	-1	1	-1	1	0,83	90	950	40	7,39	2,07	45
7	1	-1	-1	1	1,09	30	950	40	7,63	2,06	27
8	-1	-1	-1	1	0,83	30	950	40	7,25	2,07	38
9	1	1	1	-1	1,09	90	1050	30	7,78	2,00	32
10	-1	1	1	-1	0,83	90	1050	30	6,77	2,04	45
11	1	-1	1	-1	1,09	30	1050	30	7,77	2,01	23
12	-1	-1	1	-1	0,83	30	1050	30	7,64	1,97	31
13	1	1	-1	-1	1,09	90	950	30	8,94	1,98	27
14	-1	1	-1	-1	0,83	90	950	30	7,86	2,05	41
15	1	-1	-1	-1	1,09	30	950	30	8,56	2,02	24
16	-1	-1	-1	-1	0,83	30	950	30	8,00	2,08	34

Уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_1(W) = 7,53 - 0,11x_2 - 0,36x_3 - 0,39x_4 + 0,24x_{13};$$

$$Y_2(R_{сж}) = 33,78 - 5,88x_1 + 4,2x_2.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{ср} = 0,22$ ,  $\delta_{ср} = 2,9$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{ср} = 5,3$ ,  $\delta_{ср} = 16,4$ .

По экспериментальным данным (таблица 4.3–4.4) для удобства восприятия установленных закономерностей в программе «Статистика» построены графики зависимости основных факторов воздействия и параметров оптимизации (рисунок 4.1 – 4.4).

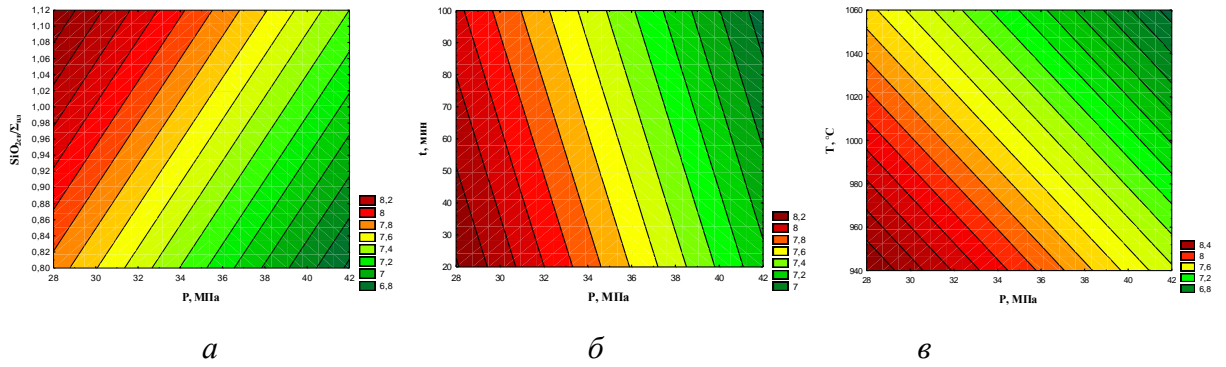


Рисунок 4.1 – Зависимость водопоглощения от давления формования и соотношения  $SiO_{2св}/\Sigma_{пл}$  (*a*), продолжительности изотермической выдержки (*б*), температуры изотермической выдержки (*в*) на керамических массах с наполнителем- отработанной формовочной смесью

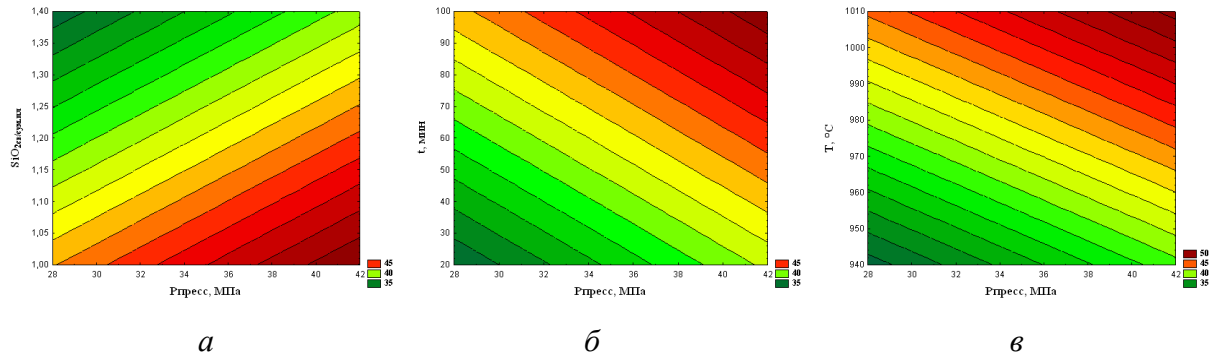


Рисунок 4.2 – Зависимость прочности на сжатие от давления формования и соотношения  $SiO_{2св}/\Sigma_{пл}$  (*a*), продолжительности изотермической выдержки (*б*), температуры изотермической выдержки (*в*) на керамических массах с наполнителем- отработанной формовочной смесью

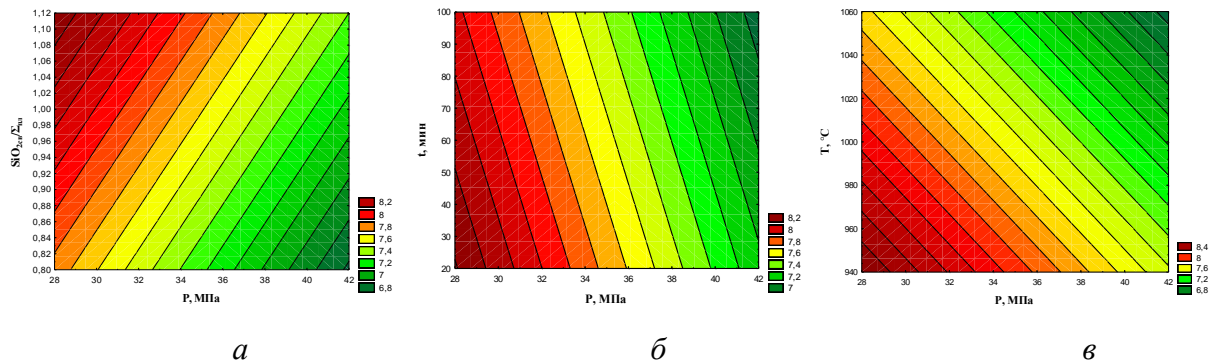


Рисунок 4.3 – Зависимость водопоглощения от давления формования и соотношения  $SiO_{2св}/\Sigma_{пл}$  (*a*), продолжительности изотермической выдержки (*б*) температуры изотермической выдержки (*в*) на керамических массах с наполнителем- сорскими «хвостами»

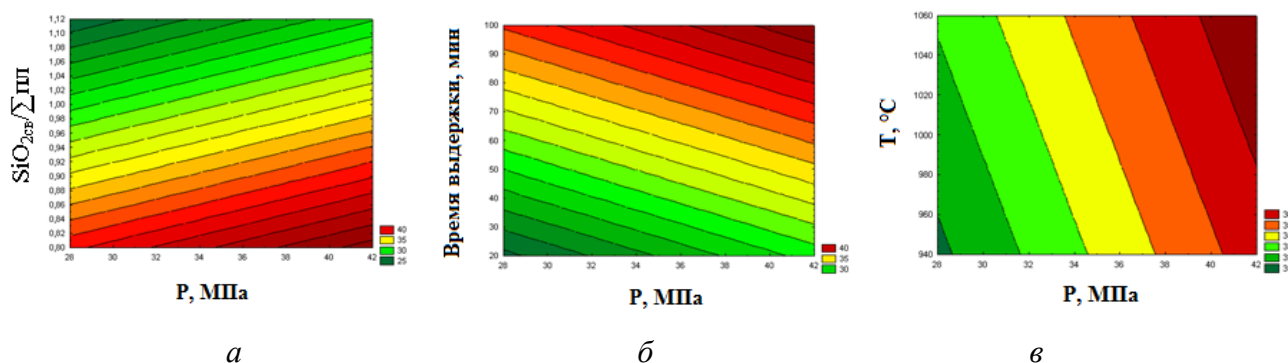


Рисунок 4.4 – Зависимость прочности на сжатие от давления формования и соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  (а), продолжительности изотермической выдержки (б), температуры изотермической выдержки (в) на керамических массах с наполнителем- сорскими «хвостами»

Анализ представленных уравнений регрессии и характер влияния выбранных факторов на водопоглощение, кажущуюся плотность и прочность на сжатие спеченных образцов (рисунок 4.1–4.4) свидетельствует о выявленных общих закономерностях изменения эксплуатационных свойств в зависимости от изменения условий спекания на обоих наполнителях керамического композиционного материала – отработанной формовочной смеси и сорских « хвостах». Выявлена закономерность увеличения плотности и прочности спеченной керамики с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$ . Весьма низкие значения водопоглощения 3,0–5,0 % , характерные для области спекшегося состояния и максимальная прочность при сжатии 50–58 МПа достигнута при соотношении  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  1,02–1,36 при использовании отработанной формовочной смеси. Выявленные оптимальные значения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  соответствуют содержанию наполнителя в композиционном материале в пределах 45–55 масс. %, что в полной мере соответствует выявленному ранее оптимальному содержанию наполнителя в керамическом композиционном материале. Следует отметить, что степень влияния соотношении  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  на показатели прочности в соответствии с уравнениями регрессии максимальна в сравнении с другими факторами, исследованными при планировании эксперимента. При использовании наполнителя - сорских « хвостов» низкие показатели водопоглощения в пределах 6,5–6,6 % и достаточно высокая прочность при сжатии 35–50 МПа достигнута при соотношении  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  1,09–0,83. При общих тенденциях достижения высоких физико-механических свойств в области оптимальных значений  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  в зависимости от вида наполнителя, необходимо отметить преимущества использования отработанной формовочной смеси, что

связывается со значительно более высоким содержанием кварца в данном отходе, обеспечивающим, в соответствии с принятой гипотезой исследований, упрочнение керамического композиционного материала. Улучшение физико-механических свойств керамических масс при оптимальных соотношениях  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  связываем также с возможностью образования дополнительного количества жидкой фазы, обеспечивающей образование пространственной структуры из зерен кварца, цементируемой более прочным матричным материалом за счет образования дополнительного количества жидкой фазы при увеличении содержания в матрице плавнеобразующих компонентов. В случае повышения содержания  $\text{SiO}_{2\text{св}}$  по отношению к сумме плавней существенно выше установленных оптимальных пределов наблюдается эффект некоторого ухудшения физико-механических свойств в силу недостаточного количества матричного материала по отношению к кварцосодержащему наполнителю, который будет представлять собой при этих условиях практически не раздвинутый каркас из частиц кварца.

С ростом температуры обжига наблюдается значительное снижение водопоглощения (в 2–2,5 раза) за счет образования значительного количества жидкой фазы, в определенной степени за счет стеклобоя, которая заполняет больший объем пор, что приводит к понижению общей пористости и увеличению прочности керамического материала.

С увеличением времени изотермической выдержки с 30 до 90 мин водопоглощение образцов уменьшается в 1,5–2 раза. При этом прочность образцов на сжатие увеличивается примерно на 30 %. Это связано с тем, что при более длительном спекании в полной мере протекают процессы спекания.

Давление формования не оказывает значительного влияния на изменение кажущейся плотности материала, поскольку область исследованных давлений формования находится приближенной к максимальным их значениям. Однако, все же наблюдается некоторое снижение водопоглощения с увеличением давления формования за счет более плотной укладки зерен и, как следствие, получения менее пористых структур после обжига.

С целью повышения достоверности выявленных закономерностей проведена серия опытов по оптимизации технологических параметров получения керамического композиционного материала на монтмориллонито-каолинито-гидрослюдистом

легкоплавком суглинке Садового месторождения с использованием в качестве наполнителя отработанной формовочной смеси.

В качестве параметров оптимизации выбраны водопоглощение, % ( $Y_1$ ), кажущаяся плотность,  $\text{г/см}^3$  ( $Y_2$ ) и прочность на сжатие, МПа ( $Y_3$ ). Факторами воздействия на параметры оптимизации выбрано отношение свободного кремнезема к сумме плавней  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$  ( $X_1$ ), температура обжига,  $^{\circ}\text{C}$  ( $X_2$ ), давление формования, МПа ( $X_3$ ). На фиксированном уровне поддерживался оптимальный фракционный состав кварцсодержащего наполнителя – фр.  $-0,315+0,08$  мм и матрицы – фр. менее 0,056 мм, продолжительность изотермической выдержки 60 мин., а также относительная формовочная влажность 10 масс. %.

Уровни факторов и интервалы варьирования для реализации экспериментов приведены в таблице 4.5. В связи с запесоченностью суглинка Садового месторождения (содержание свободного кварца 15-20 масс. %) при сохранении количества вводимого кварцсодержащего наполнителя в диапазоне 45–55 масс. % пересчитано соотношение  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$  в сравнении с массами на основе глины Компановского месторождения (таблица 4.1). По отношению к запесоченному суглинку, минералогический тип которого широко распространен в сибирском регионе, выбран интервал варьирования соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$  от 1,19 до 1,41. Следует отметить, что содержание кварцевого компонента в керамической массе при этом будет несколько выше, чем при использовании в материале матрицы глины компановского месторождения.

Таблица 4.5 – Уровни факторов и интервалы варьирования для керамической массы с наполнителем – отработанной формовочной смесью

Фактор	Нижний уровень(-1)	Нулевой уровень( $z_i^0$ )	Верхний уровень(+1)	Интервал варьирования( $\Delta z_i$ )
$\text{SiO}_{2\text{св}}/\sum_{\text{пл}}$	1,19	1,30	1,41	0,17
Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	950	975	1000	25
Давление формования, МПа	35	40	45	5

Уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_1(\rho_{\text{каж}}) = 1,92 - 0,06X_1 + 0,01X_2;$$

$$Y_2(W) = 3,15 + 1,34X_1 - 0,11X_2 - 0,72X_3.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,11$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 5,64$ ; для водопоглощения ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{\text{ср}} = 0,45$ ,  $\delta_{\text{ср}} = 6,17$ .

Анализ представленных на рисунке 4.5 и 4.6 зависимостей подтверждает выявленные ранее закономерности влияния соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  на физико-механические характеристики спеченных масс. При оптимальных значениях выбранных факторов получены образцы с показателями водопоглощения 2 % при температуре обжига 1000 °С. При этом плотность данных образцов соответствует значению 1,86 г/см<sup>3</sup>. Достигнутые значения водопоглощения свидетельствует о переходе обожженных образцов в область спеченного состояния (водопоглощение менее 5 %).

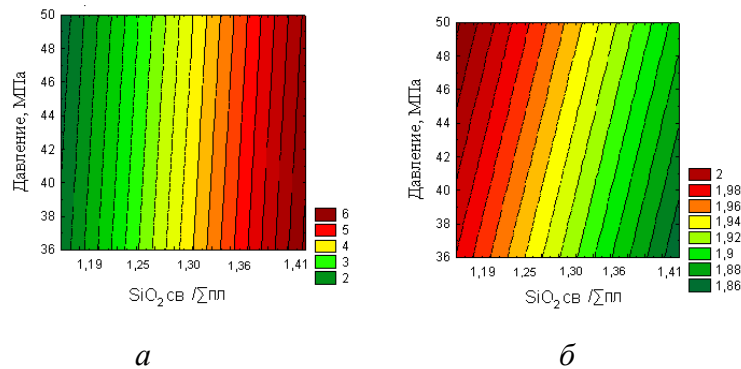


Рисунок 4.5 – Зависимость водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б) от давления формования и соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  при температуре обжига 950 °С на керамических массах с наполнителем - отработанной формовочной смесью

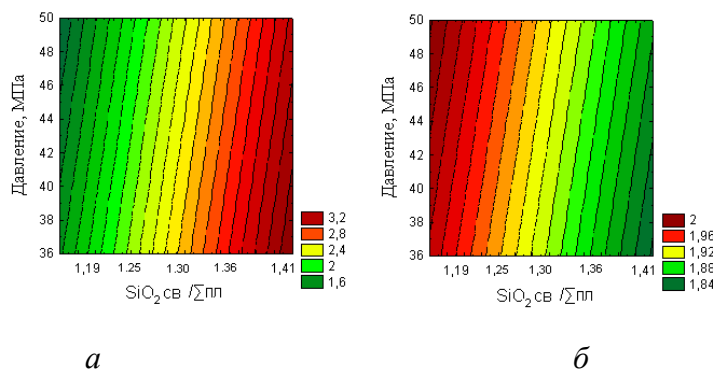


Рисунок 4.6 – Зависимость водопоглощения (а) и кажущейся плотности (б) от давления формования и соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  (а) при температуре обжига 1000 °С на керамических массах с наполнителем - отработанной формовочной смесью

Изменяя соотношение с  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  при сохранении давления формования и температуры обжига в оптимальных пределах можно направленно регулировать

получение требуемых свойств керамического материала, включая возможность достижения спекшегося состояния керамических масс. При этом общие закономерности получены на матричном материале на основе глин как разного минералогического типа, так и существенно отличающихся по технологическим свойствам и химическому составу.

#### **4.2 Исследование влияния минерализаторов на процессы термических превращений кремнезема в полиминеральных глинистых композициях**

В соответствии с разработанной моделью, синтезируемый композиционный керамический материал характеризуется высоким содержанием кварца как в структуре наполнителя, так и в виде крупнозернистых кварцевых включений в матричном материале. При этом содержание наполнителя в композиционном материале весьма велико. Также учитывалось, что матричный материал содержит добавку стеклобоя, характеризующуюся достаточно низкой температурой размягчения при очень высокой динамической вязкости ( $\eta_{800^{\circ}\text{C}} = 10^9$  Па·с). Для усиления реакционной способности образующейся в процессе спекания жидкой фазы в матричном материале за счет стеклобоя целесообразно введение минерализующих добавок. Применение минерализующих добавок является эффективным мероприятием интенсификации процессов спекания керамических масс. При выборе минерализующего компонента учитывалась определенная роль минерализаторов в уменьшении вязкости силикатного расплава за счет ослабления в нем структурных связей, снижения температуры начала плавления системы и увеличения подвижности расплава. За основу проведенных исследований выбрано направленное изменение и регулирование физико-технических свойств композиционных керамических материалов на основе высококремнеземистых наполнителей путем применения эффективных минерализующих компонентов с низкой динамической вязкостью. В качестве минерализующего компонента исследована добавка фторида натрия NaF, характеризующаяся низкой динамической вязкостью при температуре ее плавления ( $\eta_{1000^{\circ}\text{C}} = 1,7$  Па·с). Задача исследования состояла в разработке комплексной минерализующей добавки, характеризующейся достаточно низкой температурой размягчения при сочетании с низкой динамической вязкостью в температурном интервале обжига керамического материала. Для усиления реакционной

способности образующейся в процессе спекания жидкой фазы в состав керамической смеси введен низковязкий минерализатор в эквивалентном количестве 1–2 масс. % по катион-кислородному компоненту. Оценку влияния минерализаторов на характер превращений в высококварцевых массах проводили по отношению к основному глинообразующему минералу матрицы – каолиниту, кварцевому компоненту как кварцевого скелета высококремнеземистых масс, так и кремнеземистой составляющей матрицы, а также к стеклобою.

Исследовано влияние минерализаторов на превращения кварца в мономинеральной глинистой породе – каолину с целью исключения влияния примесей на характер превращений.

Добавка к каолину низковязкого минерализатора NaF приводит к ускоренному фазообразованию в продуктах обжига, о чем свидетельствует возросшая интенсивность экзотермического эффекта. Кроме того, минерализатор переводит максимум процесса фазообразования в область более низких температур на 25°. Характерным является тот факт, что добавка NaF взаимодействуют с каолинитом и продуктами его разложения до температуры максимального экзотермического эффекта, образуя твердые растворы с оксидами алюминия и кремния при 900 °С и эвтектические расплавы друг с другом или с компонентами шихты. Анализ рентгенограмм показывает, что в обожженном материале при температуре 1400 °С кроме стекла и кварца, фиксирующегося по линиям с величиной  $d/n = 0,334; 0,426; 0,181$  нм, содержится также значительное количество муллита с  $d/n = 0,540; 0,335; 0,219; 0,152$  нм и кристобалита с  $d/n = 0,417; 0,240; 0,284$  нм. Количество стеклофазы в каолине незначительно ввиду невысокого содержания плавней, в связи с чем аморфный кремнезем, выделившийся в результате муллитизации, не может раствориться в незначительном количестве стеклофазы и превращается в кристобалит. В кристобалит частично превращается также кварц, содержащийся в каолине. С введением минерализаторов фазовый состав обожженных образцов изменяется, в основном, за счет превращений в системе кремнезема. К весьма значительному снижению содержания кварца и кристобалита приводит добавка в каолин NaF с  $\eta_{1000-1400\text{ }^\circ\text{C}} = (1,9-1,07)$  Па·с. Механизм кварцевых превращений в каолиновых массах с минерализаторами представляется следующим. В процессе нагревания каолина с минерализаторами при относительно низких температурах возможно образование жидкой фазы из расплавов минерализаторов и наиболее



легкоплавких эвтектических смесей. Продукты распада глинистых минералов, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают большой удельной поверхностью соприкосновения с расплавом. При этом расплавы минерализаторов обладают низкими значениями вязкости (0,6–3) Па·с и поверхностным натяжением  $(59–160) \cdot 10^{-3}$  н/м, хорошей смачиваемостью относительно кремнезема и хорошей растворимостью. Все это обуславливает интенсивное растворение свободного кремнезема, содержащегося в каолине, в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует полное отсутствие или значительное снижение рефлексов кварца  $d/n = 0,334$  нм. Избыточный аморфный кремнезем после муллитизации при обжиге каолина, в результате кристаллизации образующий основное количество кристобалита, также растворяется в расплаве, о чем свидетельствует полное отсутствие рефлексов кристобалита, фиксирующихся пиком  $d/n = 0,407$  нм.

Исследовано влияние минерализаторов на превращения кварца в полиминеральных глинистых породах.

К значительному снижению кварца приводит добавка к глине NaF. Снижение рефлексов кварца на дифрактограмме с вводом NaF, имеющей температуру плавления ниже температуры обжига керамических масс, связано, очевидно, с растворением кварца в расплаве минерализатора, причем этот процесс происходит тем активнее, чем ниже вязкость и поверхностное натяжение минерализаторов. Это в определенной мере подтверждается микроструктурным исследованием шлифов изучаемых масс с добавками NaF. В шлифах обожженных образцов на основе полиминеральной глины с NaF при температуре 900–1000 °С наблюдаются кристаллы муллита, имеющего при 900 °С еще игольчатую форму, а при 1000 °С – пластинчатую. Количество образований анортита и диопсида в этих образцах увеличено, кварца – значительно меньше в сравнении с массами, содержащими стекловую, что также связано с образованием низковязких расплавов NaF с компонентами шихты.

Нашли экспериментальное подтверждение предположения об эффективности и целесообразности использования комплексных, минерализующих добавок, сочетающих минерализаторы с низкой температурой плавления и ускорители спекания с низкой динамической вязкостью в интервале температур обжига керамических материалов для регулирования процесса образования жидкой фазы с оптимальными реологическими характеристиками. Так, весьма эффективна комбинированная минерализующая добавка,

сочетающая низковязкую добавку NaF ( $\eta_{1000^\circ\text{C}} = 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) и высоковязкую добавку стеклобой ( $\eta_{800^\circ\text{C}} = 10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), образующая расплав при температуре на  $130^\circ$  ниже температуры плавления NaF. В то же время вязкость комбинированного минерализатора приближается к вязкости NaF ( $\eta_{870^\circ\text{C}} = 4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) (рисунок 4.7). В соответствии с установленными закономерностями очевидна возможность активации отдельных высоковязких добавок, характеризующихся началом размягчения в области достаточно низких температур  $575\text{--}875^\circ\text{C}$  (эрклез, борат кальция, стеклобой, фритта, цеолит) уже в данном температурном интервале.

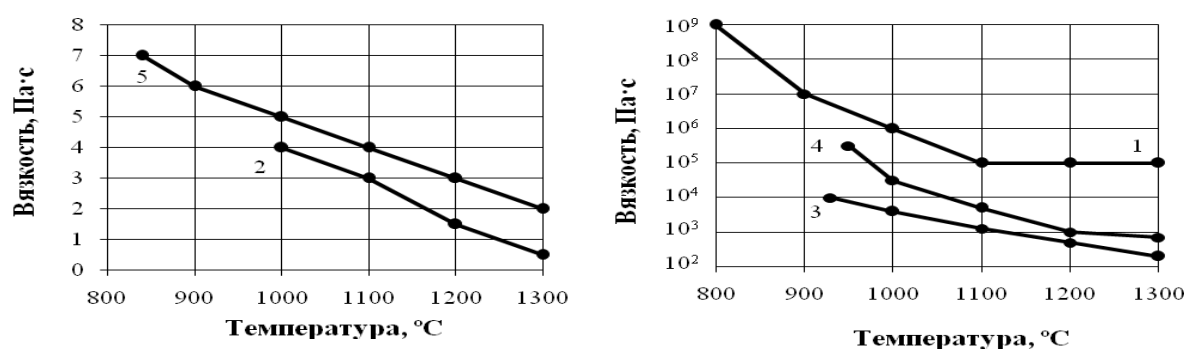


Рисунок 4.7 – Зависимость вязкости комплексной добавки стеклобой – NaF от температуры и состава (масс. %) 1 – стеклобой 100; 2 – NaF 100; 3 – стеклобой 50, NaF 50; 4 – стеклобой 75, NaF 25; 5 – стеклобой 25, NaF 75

Результаты исследований реологических свойств комплексных добавок минерализаторов, свидетельствуют о возможности снижения температуры плавления расплава путем сочетания минерализующих добавок с различными реологическими свойствами.

Исследованы физико-механические показатели композиционной керамической фасадной плитки, полученной на оптимальных составах и технологических режимах (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Физико-механические показатели фасадной плитки оптимальных составов

Наименование показателя	Состав, масс. %				Требования ГОСТ 13996-93	
	Отработанная формовочная смесь–55 Глина компановская–20 Стеклобой–25	Сорские «хвосты»–55 Глина компановская–20 Стеклобой -25	Отработанная формовочная смесь -55 Глина компановская -20 Стеклобой -22,6 Минерализатор NaF-2,4	Сорские «хвосты» -55 Глина компановская-20 Стеклобой -22,6 Минерализатор NaF-2,4	Плитки стеновые	Плитки цокольные
Водопоглощение, %	6,5	7,6	4,6	6,3	2–12	2–5
Морозостойкость, циклы	более 50	более 50	более 75	более 75	не менее 40	не менее 50
Прочность при изгибе, МПа	20,0	18,0	27,0	25,5	16	18

Образцы композиционной керамической фасадной плитки по физико-механическим показателям полностью соответствуют требованиям ГОСТа 13996-93.

На основании экспериментальных результатов, представленных в данной главе, были опубликованы статьи [156]. Получены патенты [158–163]. Получено одно положительное решение на выдачу Евразийского патента [164].

#### **Выводы по главе:**

1. Установлена взаимосвязь увеличения плотности и прочности спеченной керамики с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$ .

2. Выявленные оптимальные значения  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  соответствуют содержанию наполнителя в композиционном материале в пределах 45–55 масс. %, что в полной мере соответствует выявленному ранее оптимальному содержанию наполнителя в керамическом композиционном материале.

3. Степень влияния соотношении  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  на показатели прочности максимальна в сравнении с другими факторами, исследованными при планировании эксперимента.

4. При общих тенденциях достижения высоких физико-механических свойств в области оптимальных значений  $\text{SiO}_{2\text{св}}/\Sigma_{\text{пл}}$  в зависимости от вида наполнителя, необходимо отметить преимущества использования отработанной формовочной смеси, что связывается со значительно более высоким содержанием кварца в данном отходе, обеспечивающим, в соответствии с принятой гипотезой исследований, упрочнение керамического композиционного материала.

5. Разработанные оптимальные составы масс и технологические режимы получения композита на основе грубозернистого кварцсодержащего техногенного наполнителя позволили достигнуть высоких эксплуатационных характеристик керамической фасадной плитки, существенно превышающих требования стандарта: водопоглощение – 4%, прочность при изгибе – 27 МПа, морозостойкость – более 75 циклов.

## ГЛАВА 5 Синтез композиционных керамических материалов на базе кальцийсодержащего техногенного сырья

В соответствии с разработанной моделью композиционного материала с наполнителем из нефелинового шлама упрочнение керамической структуры будет осуществляться за счет синтеза кристаллических фаз как в зерне наполнителя, так и объеме матричного материала. Направленный синтез минералов предопределяет высокие физико-механические свойства конечного продукта. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств керамических материалов целесообразно образование максимального количества желательной кристаллической фазы. Для создания малоусадочных и высокопрочных структур предпочтительным является синтез таких кальцийсодержащих минералов как волластонит  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , анортит  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , диопсид  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , геленит  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и др.

Исследование процессов формирования кристаллизационных структур из керамических масс на базе нефелинового шлама и подшихтовочных материалов проведено с учетом рассмотрения соответствующей двухкомпонентной диаграммы состояния  $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ , в соответствии с которой (рисунок 2.2) в условиях избытка оксида кальция синтезируется двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . При условии насыщения двухкальциевого силиката кремнеземом возможно образование менее основных соединений в виде волластонита и ранкинита. Для оптимизации технологических параметров получения керамического композиционного материала на основе наполнителя из нефелинового шлама проведена серия опытов по выявлению диапазона молярного соотношения оксида кальция к оксиду кремния  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , как основного фактора, влияющего на выход желательных кристаллических фаз при обжиге.

### 5.1 Исследование процессов образования волластонита

При изучении процессов силикатообразования в бинарной системе  $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2$ , вещественный состав керамических масс поддерживали на оптимальном уровне (глава 3). На оптимальном уровне поддерживался и фракционный состав керамической массы: суммарное содержание фр.-0,315 +0,08 мм и фр.-0,08+0,056 мм -30 масс. % и фр. менее 0,056 мм-70 масс. %. Использование данного гранулометрического состава

базировалось на результатах оптимизации фракционного состава керамической массы с целью достижения максимально плотной упаковки сырьевой смеси на стадии формирования коагуляционно-конденсационной структуры.

В качестве сравнительного фракционного состава, традиционно используемого для получения керамических материалов, изучена керамическая масса фр. менее 0,056 мм-100%.

Пределы исследованных молярных соотношений указаны на диаграмме системы кремнезем – оксид кальция (рисунок 2.2).

Оценку степени спеченности керамического черепка на основе нефелинового шлама и происходящих при этом процессов силикатообразования в зависимости от изменения молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  проводили по таким показателям керамических образцов опытных составов как водопоглощение (%), предел прочности при изгибе (МПа), а также по анализу интенсивности линий процесса образования волластонита на рентгенограммах (мм). В таблице 5.1 приведены расчетные химические составы керамических масс в зависимости от молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Анализ рентгенограмм кристаллизационных структур свидетельствует об интенсивном образовании волластонита ( $d/n=0,297; 0,373; 0,352$  нм) и подтверждает выбранную рабочую гипотезу исследования о возможности и условиях кристаллизации волластонита, как новообразования, на основе составов с нефелиновым шламом.

Таблица 5.1 – Составы опытных масс и свойства обожженных образцов

Номер Состава	Расчетный химический состав шихты, масс. %									Молярное отношение CaO/SiO <sub>2</sub>	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п			
1	41,19	9,24	0,06	3,21	35,13	1,35	4,31	0,16	3,19	0,91	13,0	24,0
2	41,82	12,8	0,06	3,49	30,39	1,26	6,58	0,22	4,19	0,78	16,7	27,5
3	46,13	9,82	-	4,24	29,6	1,27	4,29	0,16	4,26	0,67	11,8	22,5
4	49,17	10,22	-	3,63	28,89	1,24	2,33	0,12	3,98	0,63	11,6	18,0
5	46,0	9,49	-	4,85	27,30	1,43	5,73	0,20	4,96	0,63	15,0	21,0
6	46,67	9,91	-	3,81	28,70	1,46	3,58	0,16	5,59	0,66	14,4	24,3
7	58,76	13,40	-	4,70	28,97	1,88	4,63	0,25	7,30	0,71	14,0	25,8
8	48,90	11,1	-	3,90	24,10	1,50	3,80	0,21	6,18	0,53	9,5	18,0

Анализ данных, представленных в таблице 5.1, свидетельствует о взаимосвязи молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  со свойствами обожженных образцов. Так, при одинаковой температуре обжига ( $1070\text{ }^\circ\text{C}$ ) при увеличении соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  происходит рост водопоглощения керамического черепка и соответствующий этому рост прочности образцов при изгибе. Наиболее интенсивно этот процесс происходит в интервале соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от 0,5 до 0,9, что очевидно совпадает с ростом процесса кристаллизации волластонита. Анализ рентгенограммы свидетельствует о существенном содержании в кристаллизационных структурах кристаллических фаз волластонита и ларнита. Также зафиксированы фазы альбита, анортклаза в виде смеси альбита и ортоклаза, гематита, силлиманита и аккерманита (рисунок 3.37 и таблица 3.14.).

Рост водопоглощения, сопровождающий синтез волластонита, связан с формированием каркаса из разнонаправленных игольчато-волоконистых кристаллов волластонита, определяющего повышенную пористость. Одновременно данный каркас определяет высокие физико-механические свойства конечного продукта (таблица 5.1). Увеличение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  более 1 не оказывает существенного влияния на изменение пористости, что связано, с формированием в структуре черепка, предположительно, кальциевых силикатов более высокой основности. Некоторое снижение водопоглощения при отклонении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от оптимального происходит за счет увеличения в продукте  $\text{SiO}_2$  либо  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Интенсивность пика наивысшей пористости практически совпадает с пиком максимальной прочности и максимальной интенсивности образования волластонита при соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 0,9 \dots 1$ .

Оценку технологических параметров, обеспечивающих более высокий выход волластонита для керамических материалов проводили в области исследованных составов 3,4,8 (соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 - 0,57 \dots 0,63$ ) по интенсивности рефлексов волластонита ( $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$  нм) в зависимости от изменения отдельных технологических параметров (давления прессования, тонины помола сырьевых материалов, температуры обжига, времени изотермической выдержки). Контролируемыми параметрами являлись также водопоглощение образцов. С ростом температуры водопоглощение образцов исследованных составов снижается. При этом наименьшее водопоглощение имеет состав с минимальным соотношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (рисунок 5.1 и 5.2).



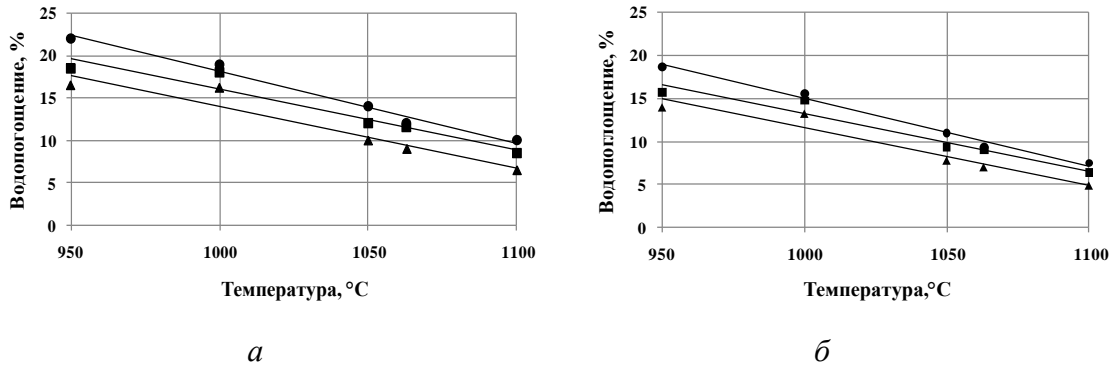


Рисунок 5.1 – Зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига (● – CaO/SiO<sub>2</sub>=0,67; ■ – CaO/SiO<sub>2</sub>=0,63; ▲ – CaO/SiO<sub>2</sub>=0,53: а) фр. менее 0,056 мм; б) -0,315 +0,08 мм и -0,08 +0,056 мм – 30 масс.% и фр. менее 0,056мм – 70 масс.%

Следует также отметить, что использование оптимального фракционного состава шихты оказывает существенное влияние на рост плотности и уменьшение водопоглощения, что, очевидно, связано с достижением наиболее плотной упаковки полуфабриката и естественного снижения пористости обожженного продукта. Для изучения кинетики образования волластонита образцы состава 3 обжигали при температуре 1070 °C в изотермических условиях с выдержкой 1–4 ч. Синтез β-CaSiO<sub>3</sub> протекает наиболее полно в течение первых 60–100 минут. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки ведет к незначительному увеличению выхода волластонита (рисунок 5.2).

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рисунке 5.1 и 5.2, свидетельствует, что фракционный состав шихты оказывает существенное влияние на выход волластонита. Определенно установлено, что использование крупной фракции в составе шихты приводит к существенному снижению выхода волластонита. При этом наблюдается весьма значительный рост прочности и снижение водопоглощения при использовании керамической массы следующего гранулометрического состава: фр. – 0,315+0,08 мм и –0,08+0,056 мм - 30 масс.% и фр. менее 0,056 мм-70 масс.%.

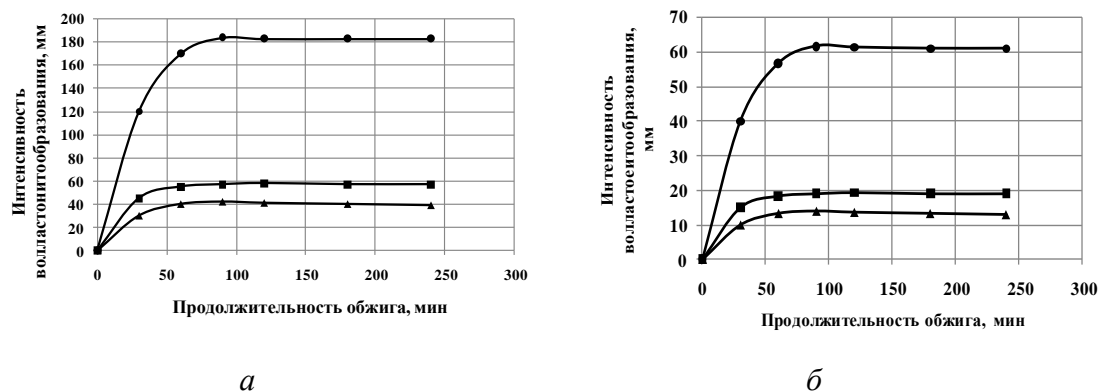


Рисунок 5.2 – Зависимость интенсивности образования волластонита от продолжительности выдержки при оптимальной температуре изотермического обжига 1070 °С состава 3 (●–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; ■– 0,383 нм, ▲–0,352 нм): а) фр. -0,0056мм; б) – 0,315+0,08 мм и -0,08+0,056 мм 30 масс.% и фр. менее <-0,056мм-70 масс.%

Очевидно, эффект достижения максимальной плотности упаковки при использовании шихты оптимального фракционного состава превалирует над эффектом синтеза волластонита, как желательной кристаллической фазы. Находит объяснение факт повышения пористости спеченного керамического материала с ростом выхода волластонита, хотя этот процесс и сопровождается ростом прочности за счет создания каркаса из разнонаправленных игольчатых кристаллов волластонита. Однако, при создании композиционного керамического материала ставилась задача получения материала с минимальной пористостью и водопоглощением, а также с максимальной прочностью. Поэтому задача обеспечения максимального выхода волластонита не являлась превалирующей в исследованиях. При этом оценивалась возможность синтеза в этой системе минералов анортита, геленита, аккерманита лишь в сочетании с волластонитом.

На основании выявленных технологических параметров (температура обжига 1070 °С, время изотермической выдержки – 100 минут, давление прессования – 30 МПа при различном фракционном составе масс) выявлено молярное соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , обеспечивающее максимальный выход волластонита и соответствующее 0,67 (состав 3) (рисунок 5.3).

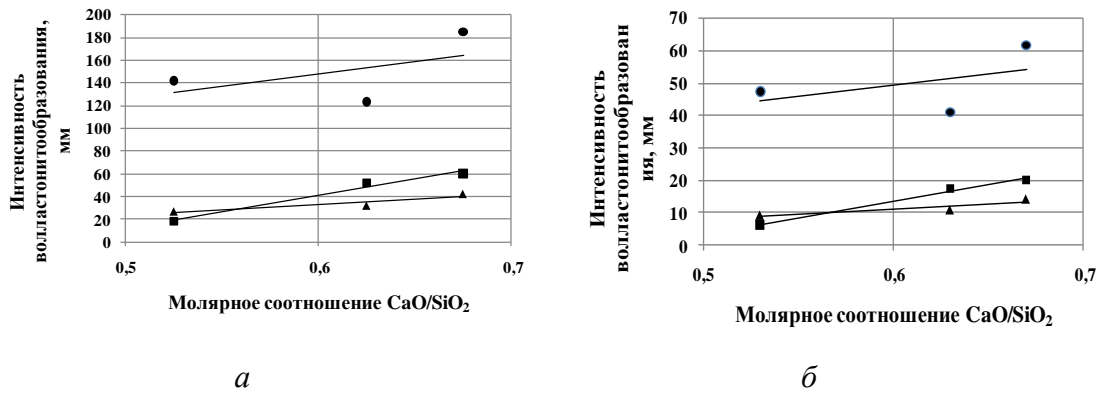


Рисунок 5.3 – Зависимость интенсивности образования волластонита состава 3 от соотношения CaO/SiO<sub>2</sub> при оптимальных технологических параметрах (●–пик с межплоскостным расстоянием 0,297 нм; ■– 0,383 нм, ▲–0,352 нм): а) фр. менее 0,056 мм; б) фр. -0,315 +0,08 мм-30 масс.%; фр. менее 0,056 мм-70 масс. %

При данном соотношении обеспечивается максимальная интенсивность кристаллизации волластонита для пиков интенсивности  $d/n = 0,297; 0,383; 0,352$  нм. Выявленная оптимальная область соотношения CaO/SiO<sub>2</sub> соответствует области молекулярных составов шихт, обеспечивающих необходимые свойства керамического черепка. Молекулярная формула массы, обеспечивающая при температуре 1070–1100 °С черепок с водопоглощением менее 12 % соответствует: 0,77 – 0,82 SiO<sub>2</sub>; 0,09 – 0,11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,43 – 0,53 CaO; 0,03 MgO; 0,02 K<sub>2</sub>O; 0,02 – 0,04 Na<sub>2</sub>O.

## 5.2 Оптимизация параметров получения композиционных керамических материалов на основе нефелинового шлама

С учетом проведенных предварительных исследований для реализации полного факторного эксперимента параметрами оптимизации выбраны: водопоглощение, % (Y<sub>1</sub>); кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup> (Y<sub>2</sub>); прочность на сжатие, МПа (Y<sub>3</sub>). В качестве факторов воздействия изучены отношение CaO/SiO<sub>2</sub> (X<sub>1</sub>); время изотермической выдержки, мин (X<sub>2</sub>); температура обжига, °С (X<sub>3</sub>); давление формования, МПа (X<sub>4</sub>). Для достижения соотношений CaO/SiO<sub>2</sub> выполнен расчет вещественного состава керамической шихты согласно химическому составу исходных компонентов. Составы опытных масс приведены в таблице 5.2. Оптимизация технологических параметров проведена на

оптимальном фракционном составе шихты, соответствующем: фр.  $-0,315+0,08$  мм – 30 масс. % и фр. менее 0,056 мм – 70 масс. %

Таблица 5.2 – Составы опытных масс, масс. %

Молярное отношение CaO/SiO <sub>2</sub>	Содержание сырьевых компонентов		
	Нефелиновый шлам	Глина	Песок
0,4	30	62	8
0,6	44	48	8
0,8	54	38	8

Расчетные химические составы шихт при различном соотношении CaO/SiO<sub>2</sub> представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Расчетный химический состав шихты, масс. %

Молярное отношение CaO/SiO <sub>2</sub>	Содержание							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
0,4	60,8	11,9	21,3	2,4	1,18	0,9	1,5	0,02
0,6	54,39	9,7	30,6	1,9	1,2	0,7	1,5	0,01
0,8	49,9	8,1	37,2	1,5	1,2	0,6	1,4	0,02

Факторы, влияющие на процесс получения композиционного керамического материала и интервалы их варьирования, приведены в таблице 5.4

Таблица 5.4 – Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования	Верхний уровень	Нижний уровень
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,6	0,2	0,8	0,4
Время выдержки, мин	120	60	180	60
Температура обжига, °С	1125	25	1150	1100
Давление формования, МПа	35	5	40	30

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ п/п	План эксперимента								Отклик		
	в безразмерном				в натуральном масштабе				W, %	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	CaO:SiO <sub>2</sub>	$\tau$ , мин	T, °C	P <sub>прес</sub> , МПа			
1	+	+	+	+	0,8	180	1150	40	7,67	1,77	50
2	-	+	+	+	0,4	180	1150	40	4,41	1,93	79
3	+	-	+	+	0,8	60	1150	40	12,77	1,75	47
4	-	-	+	+	0,4	60	1150	40	9,21	1,87	70
5	+	+	-	+	0,8	180	1100	40	19,55	1,7	9
6	-	+	-	+	0,4	180	1100	40	12,55	1,85	26
7	+	-	-	+	0,8	60	1100	40	20,18	1,71	7
8	-	-	-	+	0,4	60	1100	40	15,23	1,83	14
9	+	+	+	-	0,8	180	1150	30	8,12	1,74	43
10	-	+	+	-	0,4	180	1150	30	4,51	1,9	71
11	+	-	+	-	0,8	60	1150	30	13,16	1,72	39
12	-	-	+	-	0,4	60	1150	30	9,36	1,87	66
13	+	+	-	-	0,8	180	1100	30	20,05	1,67	7
14	-	+	-	-	0,4	180	1100	30	14,44	1,79	24
15	+	-	-	-	0,8	60	1100	30	21,47	1,65	6
16	-	-	-	-	0,4	60	1100	30	14,17	1,82	11

Расчетные уравнения регрессии для параметров оптимизации ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ) имеют вид:

$$Y_1(W) = 12,92 + 2,46x_1 - 1,53x_2 - 4,29x_3 - 0,65x_{13} - 0,97x_{23} - x_{24};$$

$$Y_2(\rho_{\text{каж}}) = 1,79 - 0,07x_1 + 0,03x_3 + 0,02x_4 + 0,02x_{24};$$

$$Y_3(R_{\text{сж}}) = 35,54 - 9,64x_1 + 3,04x_2 + 22,50x_3 - 3,75x_{13}.$$

Средняя абсолютная и относительная ошибка эксперимента: для водопоглощения ( $Y_1$ )  $\varepsilon_{cp} = 0,6$ ,  $\delta_{cp} = 5,56$ ; для кажущейся плотности ( $Y_2$ )  $\varepsilon_{cp} = 0,02$ ,  $\delta_{cp} = 1,19$ ; для прочности при сжатии ( $Y_3$ )  $\varepsilon_{cp} = 6,82$ ,  $\delta_{cp} = 15,85$ .

Зависимости изменения параметров оптимизации от исследованных факторов воздействия приведены на рисунках 5.4–5.6. Анализ представленных зависимостей свидетельствует о наибольшем влиянии соотношения CaO/SiO<sub>2</sub> и температуры обжига образцов на рост плотности и прочности спеченной керамики и соответствующего этому снижению водопоглощения.

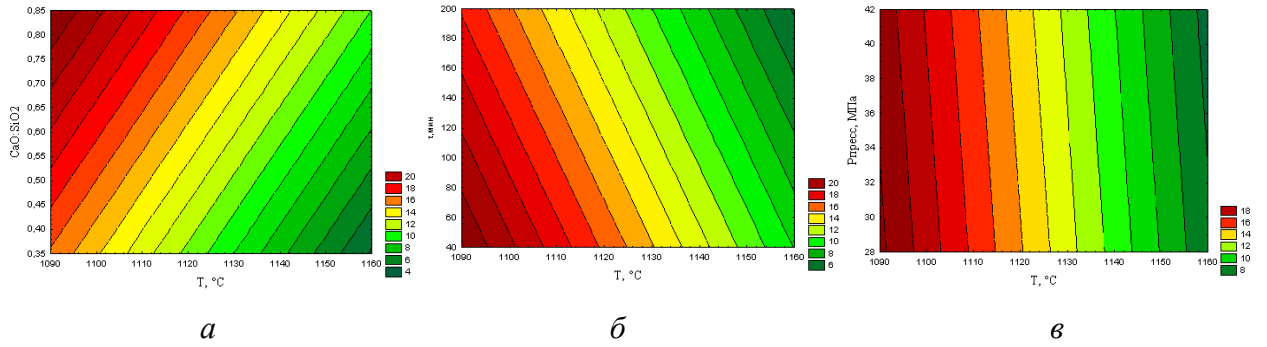


Рисунок 5.4 – Зависимость водопоглощения от температуры и соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

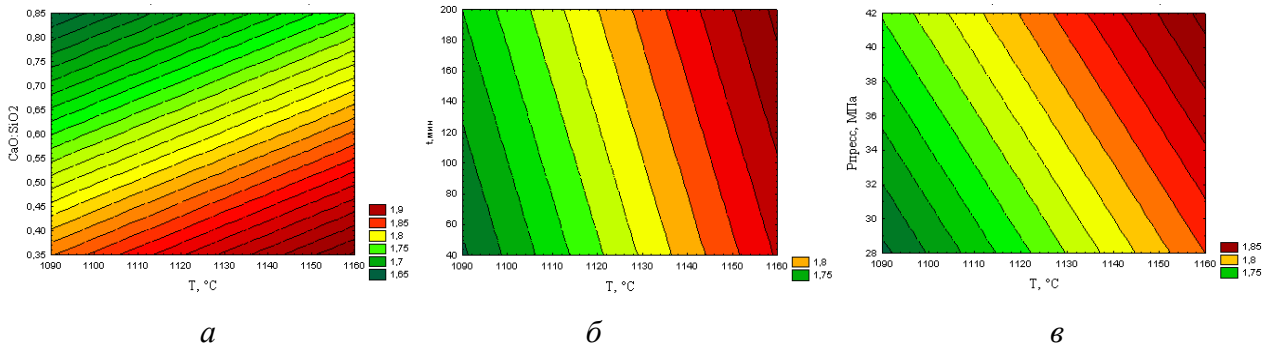


Рисунок 5.5 – Зависимость кажущейся плотности от температуры обжига и соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

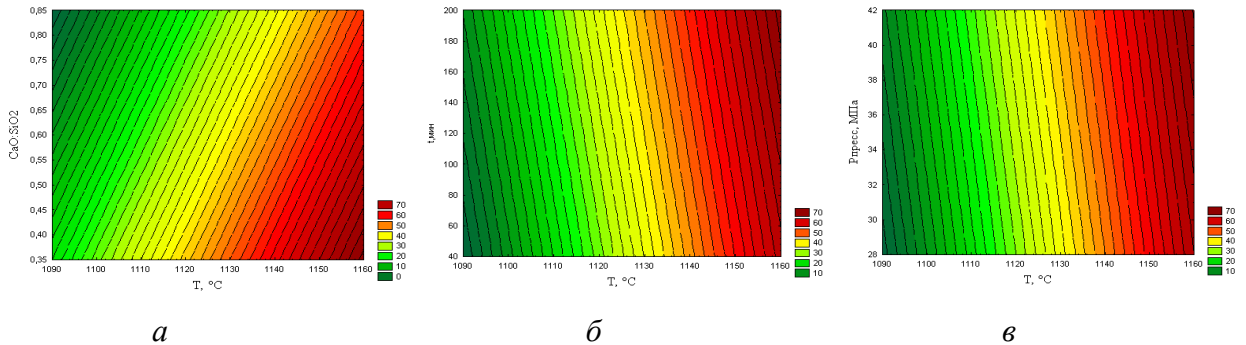


Рисунок 5.6 – Зависимость прочности при сжатии от температуры обжига и соотношения  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (а), времени выдержки (б), давления формования (в)

Анализ уравнений регрессии показывает, что наиболее значимым фактором получения композиционных керамических материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками является соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Установлено, что при любых условиях проведения эксперимента наблюдается общая тенденция уменьшения водопоглощения, увеличения прочности при сжатии и кажущейся

плотности при уменьшении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Выявленная закономерность подтверждает результаты проведенных ранее исследований (рисунок 5.4) и определяется, очевидно, затуханием процесса формирования каркаса из игольчато – волокнистых кристаллов волластонита, определяющего повышенную пористость. Достижение более низких значений водопоглощения (4,3–4,4 %) наблюдается при соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , равном 0,4.

С увеличением давления формования происходит увеличение плотности с 1,90 - 1,93 г/см<sup>3</sup>, снижение водопоглощения вдвое, повышение прочности на сжатие с 70 до 79 МПа при сохранении на фиксированном уровне других исследованных факторов, что, очевидно, связано с достижением более плотной укладки зерен и увязывается с известными закономерностями о снижении пористости и увеличении плотности с ростом давления прессования.

С ростом температуры обжига наблюдается существенное увеличение плотности с 1,85 до 1,93 г/см<sup>3</sup>, снижение водопоглощения с 12 до 4%, а также повышение прочности на сжатие с 26 до 79 МПа. Более высокая температура способствует росту количества жидкой фазы, которая заполняет больший объем пор, что способствует значительному уплотнению материала. Кроме того, при повышенных температурах идет интенсивный процесс формирования кристаллических фаз, способствующих повышению прочностных показателей – анортита и анортотлаза. При этом учитывалась выявленная расчетами значительная взаимосвязь реакций образования анортита от температуры (таблица 3.11).

Область оптимальных составов и параметров, соответствующих водопоглощению менее 12 % и кажущейся плотности не менее 1,7 г/см<sup>3</sup> ограничивается соотношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  от 0,4 до 0,8, давлением формования от 30 до 40 МПа, температурой обжига  $T=1150^\circ\text{C}$  и продолжительностью выдержки от 60 до 180 мин.

Исследованы физико-механические показатели композиционной керамической фасадной плитки, полученной на оптимальных составах и технологических режимах (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Физико-механические показатели фасадной плитки оптимальных составов

Наименование показателя	Состав, масс. %	Требования ГОСТ 13996-93	
		Плитки стеновые	Плитки цокольные
	Нефелиновый шлам–30 Глина компановская–62 Кварцевый песок–8		
Водопоглощение, %	4,5	2–12	2–5
Морозостойкость, циклы	более 75	не менее 40	не менее 50
Прочность при изгибе, МПа	22,5	16	18

Образцы керамической фасадной плитки по физико-механическим показателям полностью соответствуют требованиям ГОСТа 13996-93.

На основании экспериментальных результатов, представленных в данной главе, были опубликованы статьи [153]. Получен патент [157].

#### **Выводы по главе**

1. Установлена взаимосвязь увеличения плотности и прочности спеченной керамики с уменьшением молярного соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ .
2. Степень влияния соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  на показатели прочности максимальна в сравнении с другими факторами, исследованными при планировании эксперимента.
3. Оптимальное молярное соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (0,4–0,8) керамической массы с наполнителем из нефелинового шлама и силикатной матрицы обеспечивает получение композиционных керамических материалов с повышенной прочностью за счет кристаллизации фаз анортита, анортоклаза и волластонита.
4. Разработанные оптимальные составы масс и технологические режимы получения композита на основе грубозернистого техногенного наполнителя – нефелинового шлама позволили достигнуть высоких эксплуатационных характеристик керамической фасадной плитки, существенно превышающих требования стандарта: водопоглощение – 4%, прочность при изгибе – 22 МПа, морозостойкость – более 75 циклов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для создания композиционных керамических материалов, упрочненных частицами, на основе анализа базы техногенного сырья с преимущественным составом, соответствующим системе  $\text{CaO-SiO}_2$ , исследованы и рекомендованы в качестве наполнителя промышленные отходы машиностроительных, обогатительных, металлургических производств (продукты обогащения молибденовых руд и отработанные формовочные смеси с высоким содержанием свободного кремнезема  $\text{SiO}_{2\text{св}}$  (до 90 масс.%), нефелиновый шлам с преимущественным содержанием оксида кальция (до 55 масс.%).

2. Для достижения наибольшей плотности упаковки в полуфабрикате проведено моделирование структуры керамических композиционных материалов с использованием силикатной матрицы и наполнителя в виде грубозернистых техногенных продуктов с различной степенью раздвижки его зерен. Достигнута максимальная плотность упаковки (0,67–0,60) двухфракционного наполнителя (фр.-0,315 +0,08 фр. -0,08 +0,056 мм) при соотношении фракций 7:3, а также монофракционного наполнителя -0,315 +0,08 мм. Наиболее предпочтительным является использование в керамической массе крупной монофракции наполнителя (фр.-0,315 +0,08 мм) в сочетании с мелкой фракцией (фр. менее 0,056 мм) матричного материала при их оптимальном соотношении 5,5:4,5. В экспериментальных модельных системах достигнута плотная упаковка наполнителя композиционного материала и шихты на его основе за счет максимального заполнения дисперсной структуры твердой фазой при соотношении в наполнителе максимальных размеров частиц от 1,5 до 5,5.

3. Предложен механизм упрочнения композиционного материала на грубозернистом наполнителе, связанный с торможением образования и развития трещин в материале матрицы. Экспериментально доказано, что введение в композиционный керамический материал наполнителя с большим модулем упругости по отношению к материалу матрицы, приводит к повышению модуля упругости композита в целом. С увеличением размера зерен кварцевого наполнителя с -0,056 мм до его оптимальных пределов – 0,315+0,08 мм установлен рост прочности материала при сжатии от 38 до 64 МПа и модуля упругости от 16,8 до 25,4 ГПа. Выявленные закономерности

подтверждают соответствие реальных структур и свойств композиционной керамики прогнозируемым характеристикам.

4. Выявлен механизм спекания и оптимальные технологические параметры получения композиционной керамической фасадной плитки стенового и цокольного назначения (ГОСТ 13996-93) на основе наполнителя с высоким содержанием кварца и нефелинового шлама. Получены композиционные керамические материалы на основе кварцевого наполнителя с прочностью при изгибе от 18 до 27 МПа и водопоглощением от 4 до 7 % при оптимальном соотношении содержания свободного кремнезема к сумме плавнеобразующих оксидов, равном 0,8–1,1. При использовании в качестве наполнителя нефелинового шлама керамический композиционный материал характеризуется прочностью при изгибе 22 МПа и водопоглощением от 4 до 12 % при соблюдении оптимального молярного соотношения в керамической массе  $\text{CaO/SiO}_2$  в пределах 0,4–0,8.

5. Экспериментально подтверждена эффективность и целесообразность использования комбинированной минерализующей добавки, сочетающей низковязкую добавку  $\text{NaF}$  ( $\eta_{1000^\circ\text{C}} = 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) и высоковязкую добавку стеклобоя ( $\eta_{800^\circ\text{C}} = 10^9 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), образующей расплав при температуре на  $130^\circ$  ниже температуры плавления  $\text{NaF}$ . В то же время вязкость комбинированного минерализатора приближается к вязкости  $\text{NaF}$  ( $\eta_{870^\circ\text{C}} = 4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ). Исследовано влияние разработанного минерализатора на превращения кварца в структуре матричного материала.

6. Выявленные закономерности получения керамических композиционных материалов на основе грубозернистых наполнителей распространены на получение керамической плитки (стеновой и цокольной). Использование наполнителя оптимального фракционного состава  $-0,315 + 0,08 \text{ мм}$  обеспечивает достижение высоких эксплуатационных характеристик изделий выбранной номенклатуры: водопоглощение от 4 до 7 %, прочность при изгибе 18-27 МПа, морозостойкость – не менее 75 циклов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петроченков, Р.Г. Композиты на минеральных заполнителях. Т. 1. Механика строительных композитов / Р.Г. Петроченков. – М.: Горная книга, 2005. – 331 с.
2. Хрулев, В.М. Состав и структура композиционных материалов / В.М. Хрулев, Ж.Т. Тентиев, В.М. Курдюмова. – Бишкек: Полиглот, 1997. – 124 с.
3. Столбоушкин, А.Ю. Особенности формирования структуры керамического матричного композита из гранулированных шихт / А.Ю. Столбоушкин // Изв. вузов. Строительство. – 2008. – № 11–12. – С. 25–32.
4. Столбоушкин, А.Ю. Теоретическое и технологическое обоснование процесса грануляции дисперсных компонентов при получении керамического кирпича / А.Ю. Столбоушкин // Изв. вузов. Строительство. – 2008. – № 5. – С. 41–47.
5. Шильцина, А.Д. Закономерности формирования структуры и прогнозирование свойств строительной керамики из грубозернистых масс.: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 05.1711, 05.23.05 / Шильцина Антонина Даниловна. – Томск, 2004. – 30 с.
6. Верещагин, В.И. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситалов / В.И. Верещагин, И.В. Бурученко, И.В. Кащук // Строительные материалы. – 2000. – №7. – С. 20–22.
7. Карпинос, Д.М. Композиционные материалы. Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
8. Браутман, Л. Современные композиционные материалы: Пер. с англ./ Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Мир, 1970. – 672 с.
9. Шевченко, А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов: Учебное пособие для вузов / А.А. Шевченко. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 224 с.
10. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
11. Колобов, Ю. Р. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Ю. Р. Колобов, Е. Н. Каблов, Э. В. Козлов и др. – М.: МИСиС, 2008. – 328 с.
12. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 336 с.

13. Гордеев, Ю.И. Влияние добавок легирующих керамических наночастиц на структурные параметры и свойства твердых сплавов / Ю.И. Гордеев, А.К. Абкарян, Г.М. Зеер, А.А. Лепешев. // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2013. – №3. – С. 174–181.
14. Гордеев, Ю.И. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами / Ю.И. Гордеев, А.К. Абкарян, Г.М. Зеер // Перспективные материалы. – 2012. – №5. – С. 76–87.
15. Кристенсен, Р. Введение в механику композитов. / Р. Кристенсен. Перев. с англ. А.И. Бейля и Н.П. Жмудя под редакцией Ю.М. Тарнопольского. –М.: Мир, 1982. – 336 с.
16. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. –СПб.:Профессия, 2008. – 560 с.
17. Хрулев, В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства: учеб. пособие для строит. -технолог. спец. вузов / В.М. Хрулев. –Уфа: ТАУ, 2001. – 168 с.
18. Алексеева, Л.Л. Инновационные технологии и материалы в строительной индустрии / Л.Л. Алексеева. –Ангарск: АГТА, 2010. – 104 с.
19. Урьев, Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
20. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
21. Баженов, Ю. М. Технология бетона: учебник / Ю. М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.
22. Петроченков, Р.Г. Композиты на минеральных заполнителях. Т. 1. Механика строительных композитов / Р.Г. Петроченков. – М.: Горная книга, 2005. – 331 с.
23. Петроченков, Р.Г. Композиты на минеральных заполнителях. Т. 2. Проектирование составов строительных композитов / Р.Г. Петроченков. – М.: Горная книга, 2005. – 349 с.
24. Петроченков, Р.Г. Строительные композиционные материалы с оптимальными свойствами на основе отходов горного производства: Учеб. пособие. Часть 1 / Р.Г. Петроченков. –М.: Изд-во МГГУ, 1994. – 114 с.

25. Петраченков, Р.Г. Строительные композиционные материалы с оптимальными свойствами на основе отходов горного производства: Учеб. пособие. Часть 2 / Р.Г. Петраченков. Р.Г. – М.: Изд-во МГГУ, 1995. – 97 с.
26. Ерофеев, В.Т. Каркасные строительные композиты: В 2 ч. Ч. 1. Структурообразование. Свойства. Технология / В.Т. Ерофеев, Н.И. Мищенко, В.П. Селяев, В.И. Соломатов. – Саранск, 1995. – 200 с.
27. Селяев, В.П.. Композиционные строительные материалы каркасной структуры / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск, 1993. – 168 с.
28. Королев, Е.В. Строительные материалы вариативно-каркасной структуры: монография / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Смирнов. – М.: МГСУ, 2011.– 316 с.
29. Белов, В.В. Строительные композиты из оптимизированных минеральных смесей: монография / В.В. Белов, М.А. Смирнов. – Тверь: ТвГТУ, 2012. – 112 с.
30. Голубев, А.И. Проектирование бетонных смесей / А.И. Голубев. 2-е изд., перераб. и доп. – Тверь: Тверское обл. книжн. Изд-во, 2000. – 120 с.
31. Данилов, А.М. Строительные материалы как системы / А.М. Данилов, Е.В. Королев, И.А. Гарькина // Строительные материалы, – 2006. – №7. – С. 55–57.
32. Столбоушкин, А.Ю. Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе отходов обогащения углистых аргелитов / А.Ю. Столбоушкин, О.А. Столбоушкина, А.И. Иванов, В.А. Сыромясов, М.Л. Пляс // Изв. вузов. Строительство. –2013. – № 2–3. – С. 28–36.
33. Столбоушкин, А.Ю. Необходимость и перспективы утилизации шламистых железорудных отходов Кузбасса в технологии стеновых керамических материалов / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. –2009. – №4. – С. 77–80.
34. Mecholsky, J.J. Evaluation of mechanical property testing methods for ceramic matrix composites / J.J. Mecholsky // American society-bulletin. –1986. – V.65. – №2. – P. 315–322.
35. Пат. 2005702 Российская федерация, МПК<sup>5</sup> C04B33/00. Способ изготовления керамических изделий / Стороженко Г.И., Столбоушкин А.Ю., Болдырев Г.В., Черепанов К.А., Сайбулатов С.Ж.; заявитель и патентообладатель Сибирский металлургический институт им.Серго Орджоникидзе. – № 4948690/33; заявл. 25.06.199; опубл. 15.01.1994. Бюл. № 1.

36. Столбоушкин, А.Ю. Формирование ячеистозаполненной структуры керамических композиционных материалов (на примере железорудных отходов) // Вестник Тувинского государственного университета. Серия: Технические и физико-математические науки. – 2013. – №3. – С. 47–58.
37. Шильцина, А.Д. Закономерности формирования структуры и прогнозирование свойств строительной керамики из грубозернистых масс.: Дис. д-ра.техн.наук: 05.1711, 05.23.05 / Шильцина Антонина Даниловна. – Абакан, 2004. – 399 с.
38. Стороженко, Г.И. Технология производства изделий стеновой керамики из активированного глинистого сырья: Автореф. дис. ...д-ра техн. наук: 05.23.08 / Стороженко Геннадий Иванович. – Томск, 2000. – 44 с.
39. Верещагин, В.И. Моделирование структуры и оценка прочности строительной керамики из грубозернистых масс / В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов // Строительные материалы. – 2007. – № 6. – С. 65–68.
40. Шильцина, А.Д. Стеновые керамические материалы с использованием кварц-серицит-хлоритовых сланцев / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Строительные материалы. – 1998. – №6. – С. 32–33.
41. Пат. 1802809 Российская федерация, МПК<sup>5</sup> C04B33/24. Керамическая масса / Шильцина, А.Д., Селиванов В.М.; заявитель и патентообладатель Абаканский филиал Красноярского политехнического института. – № 4883854; заявл. 23.11.1990; опубл. 15.03.1993. Бюл. № 10.
42. Конвей, Дж. Упаковка шаров, решетки и группы / Дж. Конвей, Н. Слоэн. – М.: Мир Т 1,2, 1990. – 415 с.
43. Conway, J. The leech lattice, sphere packing's, and related topics / J. H. Conway, H. J. A, Sloane // Springer-verlag, – 1984. – V. 12(3). – P. 293.
44. Aste, T. Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings / T. Aste, M. Saadatfar, A. Sakellaiou, T. J. Senden // Physica A – V.339. – 2004. – p. 16–23.
45. Роджерс, К.Н. Укладки и покрытия. / К. Н. Роджерс. – М.: Мир, 1968. –Т. 36. С. 699 – 714.
46. Torquato, S. Random Heterogenous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties / S. Torquato.– Springer, New York, 2002. – 820 p.

47. Torquato, S.S. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined? / S.S. Torquato, T.M. Truskett, P.G. Debenedetti // *Phys. Rev. Lett* – 2000. – V.84. – P. 2064
48. Крючков, Ю. Н. Оценка структуры монодисперсных керамических композитов / Ю. Н. Крючков // *Стекло и керамика*. – 2011. – №4. – С. 10–13.
49. Крючков, Ю. Н. Структура и нелинейные структурные эффекты проницаемых и композиционных материалов / Ю. Н. Крючков – Гжель: ГГХПИ, 2006. – 256 с.
50. Крючков, Ю. Н. Структурные параметры моно- и бидисперсных, пористых и композиционных систем / Ю. Н. Крючков // *Теор. основы хим. технологии*. – 2003. – Т. 37. – № 6. – С. 613–619.
51. Казанов, Ю. К. Определение объемно-геометрических характеристик эмалевых шликеров / Ю. К. Казанов // *Стекло и керамика*. – 1982. – № 10. – С. 11 – 12.
52. Kansal, A.R. Nonequilibrium hard-disk packings with controlled orientational order / A.R. Kansal, T.M. Truskett, S. Torquato // *J. Chem. Phys.* – V.113. – №12. – 2000. – P.484–485.
53. Klumov, V.A. Structural properties of dense hard sphere packings // V.A. Klumov, S.A. Khrapak, G.E. Morfill / *Phys. Rev. B*, 2011. – V 83, – №.18. – P.584 –586.
54. Бондарев, В.Г. Компьютерное моделирование структуры плотноупакованных систем твердых дисков / В.Г. Бондарев, Л.В. Мигаль, Т.П. Бондарева // *Материалы VIII Международного семинара «Физико-математическое моделирование систем» г. Воронеж – 2011. С. 248–260.*
55. Пивинский, Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Том 1 / Ю.Е. Пивинский. – СПб.: 2003. – 544 с.
56. Попильский, Р.Я. Пресование порошков керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
57. Kansai, A.R. Computer generation of dense polydisperse sphere packings / A.R. Kansai, S. Torquato, F.H. Stillinger // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V.117. – P. 8212.
58. Borkovec, M. The fractal dimension of the appolonian sphere packing / M. Borkovec, W. de Paris, R. Peikert // *Fractals* – 1994. – V. 2(4). – P. 521
59. Baram, R. M. Self-similar space - filling packings in three dimensions / R. M. Baram, H. J. Herrmann // *Fractals*. – 2004. – V. 12(3). – P. 293.

60. Кашеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров: уч. пособие И. Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.

61. Статюха, Г.А. Оптимизация гранулометрического состава наполнителей для сухих строительных смесей / Г.А. Статюха, Н.Е. Телицына, И.В. Суруп // Хімічні технологієкологія. Вісник ЧДТУ. – 2008. – № 4. – С. 57–61.

62. Локтев, И. И. О моделировании некоторых технологических свойств дисперсных материалов / И. И. Локтев, К. Ю. Вергазов, В. А. Власов, И. А. Тихомиров // Известия ТПУ, – 2005. – Т.308. – №6. – С. 85–89.

63. Королев, Л.В. Плотная упаковка полидисперсных частиц в композитных строительных материалах / Л.В. Королев, А.П. Лупанов, Ю.М. Придатко // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6 – С. 109–114 URL: [www.science-education.ru/23-741](http://www.science-education.ru/23-741).

64. Королев, Л.В. Анализ упаковки полидисперсных частиц в композитных строительных материалах / Л.В. Королев, А.П. Лупанов, Ю.М. Придатко // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6 – С. 105–108 URL: [www.science-education.ru/23-734](http://www.science-education.ru/23-734).

65. Королев, Л.В. Приготовление плотных сыпучих смесей в устройстве гравитационно-пересыпного действия методом прямой подачи мелкой фракции в поток обрушения / Л.В. Королев, М.Ю. Таршис // Современные проблемы науки и образования. – 2008. – № 3 – С. 116–121 URL: [www.science-education.ru/22-765](http://www.science-education.ru/22-765).

66. Herrmann, H.J. Polydisperse packings / H.J. Herrmann, R.M. Baram, M. Wackenhut // Brazilian Journal of Physics/ – 2003. – V. 33(3). - p. 591

67. Blaak, R. Optimal packing of polydisperse hard-sphere fluids.. / R. Blaak // J. Chem. Phys2000.– V. 112. – P. 9041

68. Zhang, J. Optimal packing of polydisperse hard-sphere fluids / J. Zhang, R. Blaak, E. Trizac, J. A. Cuesta, D. Frenkel // J. Chem. Phys. –1999.– V. 110. – P. 5318.

69. Борисенко, Н.И. Модель формирования структуры твёрдого сплава с добавлением наночастиц основы / Н.И. Борисенко, О.Н. Борисенко, П.А. Лисин и др. // Сб. трудов конференции "Нанотехнологии - производству 2006" Фрязино, М.; Янус-К, 2006, –С. 326–332.



70. Борисенко, Н.И. Моделирование плотных упаковок с участием наночастиц / Н.И. Борисенко, П.А. Лисин // Материалы международной научно-технической конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», посвященной 145-летию МГТУ «МАМИ». – 2009. – С. 14–17.

71. Майстренко, А.Л. Закономерности уплотнения порошков карбида кремния / А.Л. Майстренко, В.Г. Кулич, И.П. Криворучко // Сверхтвердые материалы. – 2009. – №1. – С. 217–222.

72. X a Shijie Liu. Prediction of random packing limit for multimodal particle mixture / Xa Shijie Liu, Zhanyao Ha // Powder Technology. – 2002. – № 126. – P. 283–296.

73. Takashi, I. Relation between Packing Density and Particle Size Distribution in Random Packing Models of Powders / I. Takashi, W. Yoshimoto, H. Sakao // J. of the Institute of Metals. – 1986. – V. 50, № 8. – P. 740–746.

74. McGearry, R.K. Mechanical packing of spherical particles / R.K McGearry // J/Amer. Ceram.Soc., 44(1961). – P. 513–522.

75. Дыбань, Ю.П. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния / Ю.П. Дыбань, З.В. Сичкарь, Л.А. Шпилова // Порошковая металлургия. –1982. – № 6.– С. 16–23.

76. Дыбань, Ю.П. Структурно-технологические аспекты прочности самосвязанного карбида кремния (СКК) / Ю.П. Дыбань. ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. – Киев, 1998. – 64 с.

77. Зеленкова, Е.Г. Формирование структуры и свойств спеченных материалов на основе бимодальных порошковых смесей.: дис. канд.техн.наук: 05.16.06 / Зеленкова Елена Геннадьевна –Красноярск, 2003. – 146 с.

78. Абкарян, А.К. Повышение качества твердосплавных и керамических спеченных материалов за счет применения ультрадисперсных порошков оксида алюминия.: дис. канд.техн.наук: 05.16.06 / Абкарян Артур Карлосович –Красноярск, 2006. – 161 с.

79. Smith, J. P. Sintering of bimodally distributed alumina powders/ J. P. Smith, G. L. Messing // Journal of the American Ceramic Society, – 1984. – № 4. – P. 238–242.

80. Godse, R. Applicability of the critical strength criterion of WC-Co / R. Godse, J. Gurland // Mater.Sci.and Eng.-p. –1988.-V.106. –P. 331–336.

81. Кондратенко, В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико–технических свойств и технологических параметров производства / В.А. Кондратенко. – М.: Композит, 2005. – 512 с.
82. Кондратенко, В.А. Определение оптимальных параметров формования сырца при полусухом способе прессования / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Следнев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2006 – №1. – С. 28–30.
83. Кондратенко, В.А. Проблемы кирпичного производства и способы их решения / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Следнев // Строительные материалы. – 2002. – №3. – С. 23–27.
84. Кондратенко, В.А.. Современные технологии и оборудование для производства керамического кирпича полусухого прессования / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Следнев // Строительные материалы. – 2003. – №2. С. 18–19.
85. Кондратенко, В.А. Новая технологическая линия по производству лицевого керамического кирпича полусухого прессования / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков // Строительные материалы. – 2001. – №5. – С. 41.
86. Alves, H.J. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile / H.J. Alves, F.G Melchiades, A.O. Boschi // Journal of The European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – № 6. – P. 1259–1265.
87. Sokolar, R. Dry pressed ceramic tiles based on fly ash – clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition / R. Sokolar, L. Smetanova // Ceramics international. – 2010. – V. 36. – № 1. – P. 215–221.
88. Cislagui da Silva, H. An application of mixture design to ceramic tile formulation / H. Cislagui da Silva, F.A. Corbellini de Souza, N. Schwartz da Suva, D. Hotza // Inrerceram. – 2010. – V. 59. – № 3–4. – P. 221–225.
89. Коротаев, С.А. Численное моделирование пористости прессовки из глиняного порошка с добавкой плотного зернисто компонента / С.А. Коротаев, Г.А. Курносов, В.Т. Ерофеев // Строительные материалы. – 2008. – № 12. – С. 12–19.
90. Amoros, J.L. Porous single fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties / J.L. Amoros, M.J. Orts, S. Mestre, J. Garcui-Ten., C. Feliu // Journal of The European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – № 1. – P. 17–28.

91. Gualtieri, A.F. Development of low-firing B-fluxed stoneware tiles / A. F. Gualtieri // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – № 11. – P. 2571–2577.
92. Wang, G. Preparation of high performance ceramic tiles using waste tile granules and ceramic polishing powder / G. Wang, D. Su // *Journal of the Chinning University*. – 2008. – V. 7. – № 4. – P. 291–296.
93. Andreola, F. Recycling of screen glass into new traditional ceramic materials // F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, I. Lancellotti, P. Miselli, A. Ferrari // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – V. 7. – № 6. – P. 909–917.
94. Шильцина, А.Д. Выбор компонентов керамических масс с учетом фазово-минерального состава и термофизических характеристик / А. Д. Шильцина, В.И. Верещагин, Ю.В. Селиванов, Н.Н. Королькова // *Строительные материалы*. – 2007. – № 9. – С. 7–10.
95. Шильцина, А.Д. Строительная керамика на основе глини и непластичного природного и техногенного сырья Хакасии / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // *Промышленность строительных материалов. Сер. 5. Керамическая промышленность. Аналитический обзор*. М.: ВНИИ ЭСМ. 2002. Вып. 1-2. 75 с.
96. Селиванов, Ю.В. Получение и свойства пористой строительной керамики / Ю.В. Селиванов, В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина // *Известия Томского политехнического университета*. – 2004. – № 1. – С. 107–113.
97. Рыщенко, М.И. Возможность получения керамогранита с использованием кварц-полевошпатового сырья Украины / М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Е.Ю. Федоренко, К.Н. Фирсов // *Стекло и керамика*. – 2008. – №1. – С. 24–27.
98. Рыщенко, М.И. Физико-химическая оценка применимости кварц-полевошпатового сырья в технологии каменно-керамических изделий / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Л.П. Щукина // *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. – 2006. – № 22. С. 89 – 95.
99. Мустафин, Н.Р. Клинкерная керамика на основе кремнеземистого сырья и техногенных отходов / Н.Р. Мустафин, Г.Д. Ашмарин // *Строительные материалы*. – 2006. – №1. С. 32–33.

100. Ашмарин, Г.Д. Строительная керамика на основе местных глинистых пород и алюмокарбонатсодержащих отходов производства изопропелена / Г.Д. Ашмарин, Н.Р. Мустафин // Стекло и керамика. – 2006. – №9. – С. 13–14.

101. Верещагин, В.И. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, И.В. Кашук // Строительные материалы. – 2000. – № 7. – С. 20–22.

102. Суздальцев, Е.И. Исследование процесса спекания кварцевой керамики / Е.И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 4. – С. 46–52.

103. Ильина, В. П. Облицовочные плитки на основе полевошпатового сырья и кембрийской глины Чекаловского месторождения / В.П. Ильина, Г.П. Озерова, Г.А. Лебедева // Стекло и керамика. – 2005. – № 3. – С. 22–23.

104. Ильина, В.П. Использование техногенного минерального сырья Карелии для получения керамической плитки / В. П.Ильина, Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, И.С. Инина // Строительные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47–49.

105. Сирота, В.В. Керамические материалы на основе кремнийсодержащего минерального сырья / В.В. Сирота, О.Н. Иванов, А.Г. Чигарев, Е.А. Бочаров // Стекло и керамика. – 2010. – № 7. – С. 17–19.

106. Абдрахимов, В.З. Фазовые превращения при обжиге керамических плиток на основе отходов обогащения / В.З. Абдрахимов // Стекло и керамика –1992 – №3 –С. 23–25.

107. Свидерский, В.А., Керамика на основе попутных продуктов горнодобычи и отходов глиноземного производства / В.А. Свидерский, С.В. Страшненко, Л.П. Черняк // Стекло и керамика. – 2007. – № 2. – С. 17–20.

108. Кадырова, З.Р. Жильные кварцы Лянгарского месторождения – перспективное сырье для производства огнеупоров / З.Р. Кадырова, Д.К. Адылов, М.Ю. Мамутова, Т.И. Шакаров // Огнеупоры и строительная керамика. – 2004. – № 12. – С. 36–38.

109. Абдрахимова, Е.С. Влияние полевошпатового концентрата на процессы, протекающие при обжиге кислотоупоров на основе отходов обогащения цветной металлургии и пирофиллита / Е.С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. – 2008. – №9. – С. 16–20.

110. Гуров, Н.Г. Расширение сырьевой базы для производства высококачественной стеновой керамики / Н.Г. Гуров // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 62–64.
111. Адылов, Г.Т. Перспективы расширения сырьевой базы для керамического производства / Г.Т. Адылов, Г.С. Меносманова, Т.Т. Рискиев, М.Х. Руми, Ш.А. Файзиев // Стекло и керамика. – 2010. – №2. – С. 29–31.
112. Pontikes, Y. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue / Y. Pontikes, C. Rathossi, P. Nikolopoulos, G.N. Angelopoulos, D.D. Jayaseelan W.E. Lee // Ceramics international. – 2009. – V. 35. – № 1. – P. 401–407.
113. Junkes, J.A. Ceramic tile formulations from industrial waste / J. A. Junkes, M.A. Carvalho, A.M. Segaddes, D. Hotza // Inrerceram. – 2011. – V. 60. – № 1. – P. 221–225.
114. Ebadzadeh, T. Effect of diaspor addition on microwave-assisted sintering of floor-tile / T. Ebadzadeh // Inrerceram. – 2010. – V. 59. – № 2. – P. 134–135.
115. Демиденко, Н.И. Спекание керамических масс на основе природного волластонита / Н.И. Демиденко, Е.С. Конкина // Стекло и керамика. – 2003. – № 1. – С. 15–16.
116. Абдрахимов, В.З.. Волластонит в керамических материалах / В.З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №7. – С.41–46.
117. Абдрахимов, В.З. Оптимизация состава керамических масс по физико-механическим свойствам / В.З. Абдрахимов, //Известия вузов СТРОИТЕЛЬСТВО. – 2003. – №1. – С. 44–52.
118. Абдрахимова, Е.С. Использование волластонита в производстве керамических изделий / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2004. – №10. – С. 47–52.
119. Никонова, Н.С. Волластонит в силикатных матрицах / Н.С. Никонова, М.П. Тихомирова, А.В. Беляков, А.И. Захаров // Стекло и керамика. – 2003. – №10. – С. 39–42.
120. Демиденко, Н.И. Спекание керамических масс на основе природного волластонита / Н.И. Демиденко, Е.С. Конкина // Стекло и керамика. – 2003. – №1. – С. 15–16.

121. Демиденко, Н.И. Взаимосвязь упругих свойств материала на основе волластонита и температуры спекания / Н.И. Демиденко, А.П. Стецовский // Стекло и керамика. – 2003. – № 7. – С. 21–22.

122. Демиденко, Н.И. Микроструктура и свойства материала на основе природного волластонита / Н.И. Демиденко, Г.Б. Тельнова // Стекло и керамика. – 2004. – №6. – С. 13–15.

123. Нигматов, Н.С. Высоковольтные электроизоляторы с использованием волластонита / Н.С. Нигматов, Ж.З. Абдулаев // Стекло и керамика. – 2001. – №11. – С. 29–30.

124. Абдрахимова, Е.С. Использование волластонита в производстве керамических изделий / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2004. № 10. С. 47–52.

125. Шиманский, А.Ф. Твердофазный синтез волластонита и исследование эксплуатационных характеристик керамики на его основе / А.Ф. Шиманский, А.М. Погодаев, А.С. Самойло, В.И. Верещагин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 3. – С. 40–44.

126. Гальперина, М.К. Применение синтезированного из фосфогипса волластонита для керамических плиток / М.К. Гальперина, Н.П. Тарантул, Е.М. Хечумян // Стекло и керамика. – 1983. – № 8. – С. 20–22.

127. Балкевич, В.Л. Спекание керамических масс с природным и синтезированным волластонитом / В.Л. Балкевич, Ж.Ю. Когас, Ф.С. Перес // Стекло и керамика. – 1988. – № 1. – С. 19–20.

128. Балкевич, В.Л. Синтез волластонита из природной карбонатно-кремнеземистой композиции / В.Л. Балкевич, Ф.С. Перес, А.Ю. Когос // Стекло и керамика. – 1985. – № 1. – С. 20–21.

129. Балкевич, В.Л. Аргиллит-волластонитовые массы в плиточном производстве / В.Л. Балкевич, А.Ю. Когос, Ф.С. Перес // Стекло и керамика. – 1985. – № 8. – С. 19–21

130. Рыщенко, М.И. Использование вторичных материальных ресурсов содового производства для синтеза волластонита / М.И. Рыщенко, В.А. Шехцова, Г.А. Солдатов, В.И. Жукович, Ф.Я. Белик, В.В. Гуторова // Стекло и керамика. – 1988. – № 10. – С. 6–7.

131. Штефан, Г.Е. Малоусадочные керамические плитки для внутренней облицовки стен / Г.Е. Штефан, Б.И. Зуев Е.М. Сушкова // Стекло и керамика. – 1975. – № 6. – С. 19–22.

132. Верещака, В.В., Тамазов, М.В., Довженко, И.Г. Особенности процесса обжига объемно-окрашенного керамического кирпича с применением высококальциевого силикатного техногенного сырья / В.В. Верещака, М.В. Тамазов, И.Г. Довженко, // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С.20–21.

133. Артиков, А.А. Отходы промышленности для получения керамических плиток / А.А. Артиков, М.Т. Мухамеджанова // Строительные материалы. – 2003. – № 2. – С. 40–42.

134. Корнилов, А.В. Получение облицовочных плиток из низкокачественного глинистого сырья / А.В. Корнилов, Е.Н. Пермяков, Т.З. Лыгина, Ш.Х. Хайдаров // Стекло и керамика. – 2009. – № 3. – С. 13–15.

135. Корнилов, А.В. Причины различного влияния известковых глин на прочностные характеристики керамики / А.В. Корнилов // Стекло и керамика. – 2005. – № 12. – С. 30–32.

136. Седельникова, М.Б. Получение керамических пигментов со структурами волластонита и диопсида с использованием нефелинового шлама / М.Б. Седельникова, В.М. Погребенкова // Стекло и керамика. – 2007. – № 10. – С. 28–30.

137. Суворова О.В. Керамические материалы на основе «хвостов» обогащения вермекулитовых и апатит-нефелиновых руд / О.В. Суворова, Д.В. Макаров, В.Е. Плетнева // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 22–24.

138. Яценко, В.Д. Интенсификация спекания кальцийсодержащих керамических масс / В.Д. Яценко, Н.А. Вильбицкая, С.П. Голованова, А.П. Зубехин, В.П. Ратькова, // Стекло и керамика. – 2000. – № 9. – С. 32–34.

139. Vidal, M.M. The use of residues in the manufacture of ceramic tile bodies / M.M. Vidal // Inrerceram. – 2010. – V. 59. – № 2. – P. 115–118.

140. Chandra, N. Coal fly ash utilization: Low temperature sintering of wall tiles / N. Chandra, P. Sharma, G.L. Pashkov, E.N. Voskresenskaya, S.S. Amrilphale, S. Baghel Narendra // Waste Management. – 2008. – V. 28. – № 10. – P. 1993–2002.

141. Вильбицкая, Н.А., Голованова С.П., Зубехин А.П., Яценко В.Д. Интенсификация спекания керамических плиток с использованием высококальциевого

отхода и литийсодержащего минерализатора / Н.А. Вильбицкая, С.П. Голованова, А.П. Зубехин, В.Д. Яценко // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С.21–23.

142. Вильбицкая, Н.А, Использование отходов химводоочистки электростанций и шахт для изготовления керамики / Н.А. Вильбицкая, С.П. Голованова, А.П. Зубехин, В.Д. Яценко // Стекло и керамика. – 2004. – № 7. – С.30–31.

143. Eromasov, R.G. Forecasting properties of facing construction ceramics on the base of industrial wastes. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies / R.G. Eromasov, E.M. Nikiforova. – 2011. – V. 5 – P. 547–556.

144. Еромасов, Р.Г. Повышение плотности упаковки керамических масс на основе кремнеземистых техногенных продуктов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, М.Н. Васильева, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №6 (Электронный журнал) URL: [www.science-education.ru/100-5148](http://www.science-education.ru/100-5148).

145. Еромасов, Р.Г. Эффективность использования кварцсодержащих техногенных продуктов для производства керамических строительных материалов / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 1). – С. 24–29; (Электронный журнал) URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000303](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000303).

146. Никифорова, Э.М. Регулирование процессов формирования кристаллизационных керамических дисперсных систем / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов // Журнал Сиб. федер. ун-та // Техника и технология. – 2013. – Т. 6. – № 4. С. 438–449.

147. Еромасов, Р.Г. Исследование особенностей спекания облицовочных керамических масс на основе горелой формовочной земли / Р.Г. Еромасов. Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, П.С. Дубинин, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 4; (Электронный журнал) URL: [www.science-education.ru/110-9633](http://www.science-education.ru/110-9633).

148. Еромасов, Р.Г. Спекание облицовочных керамических масс на основе кварц-полевошпатового сорского песка / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, А.С. Самойло, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 6). – стр. 1312-1316; URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10001338](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10001338).



149. Еромасов, Р.Г. Утилизация отходов флотации сульфидных молибденовых руд сорского ГОКа в технологии строительной керамики / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, О.А. Власов, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева // Обогащение руд. – 2014. – №3. – С. 48–52.

150. Никифорова, Э.М. Синтез керамических облицовочных материалов в системе CaO–SiO<sub>2</sub> / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Д.А. Гриценко, Е.Н. Осокин, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4; (Электронный журнал) URL: [www.science-education.ru/104-6670](http://www.science-education.ru/104-6670).

151. Еромасов, Р. Г. Строительные композиты на основе минеральных техногенных заполнителей / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Журнал Сиб. федер. ун-та // Техника и технология. – 2012. –Т. 5. –№ 7. – С. 766–770.

152. Никифорова, Э.М. Облицовочная строительная керамика на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; (Электронный журнал) URL: [www.science-education.ru/106-8046](http://www.science-education.ru/106-8046).

153. Еромасов, Р.Г. Оптимизация технологических параметров получения облицовочных керамических материалов на базе кальций-силикатного техногенного сырья / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6; (Электронный журнал) URL: [www.science-education.ru/106-8048](http://www.science-education.ru/106-8048).

154. Еромасов, Р.Г. Формирование структуры облицовочной керамики на базе грубозернистого техногенного сырья / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, О.В. Раева, И.Я. Шестаков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4 (часть 3). – стр. 560-565; (Электронный журнал) URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10000443](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10000443).

155. Еромасов, Р.Г. Исследование спекания облицовочных керамических масс на основе нефелинового шлама / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Н.А. Бабицкий, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8 (часть 4). –стр. 832-837; (Электронный журнал) URL: [www.rae.ru/fs/?section=content&op=show\\_article&article\\_id=10001215](http://www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10001215).

156. Никифорова, Э.М. Влияние терморезологических свойств минерализаторов на формирование керамических структур / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, В.Ю. Таскин, В.И. Аникина // Вестник СибГАУ. –2011. – В. 2(35). – С. 174–179.

157. Пат.2412129 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Сырьевая смесь для производства керамической облицовочной плитки. / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2009127913/03; заявл. 20.07.2009; опубл. 20.02.2011 Бюл. №5.

158. Пат.2420484 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Керамическая масса. / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010103235/03; заявл. 01.02.2010; опубл. 10.06.2011 Бюл. №16.

159. Пат.2422399 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.1). Керамическая масса. / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010104057/03; заявл. 05.02.2010; опубл. 27.06.2011 Бюл. №18.

160. Пат.2431625 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Способ изготовления облицовочной керамики. / Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2010116442/03; заявл. 26.04.2010; опубл. 20.10.2011 Бюл. №29.

161. Пат.2476405 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/16 (2006.01). Сырьевая смесь для получения облицовочной керамики. / Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2011126175/03; заявл.24.06.2011; опубл.27.02.2013 Бюл. №6

162. Пат.2485075 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/14 (2006.01). Способ получения керамического композиционного материала. / Никифорова Э.М., Еромасов

Р.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2011154405/03; заявл. 29.12.2011; опубл. 20.06.2013 Бюл. №17.

163. Пат.2491249 Российская Федерация, МПК С 04 В 33/132 (2006.01). Керамическая масса. / Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет" – №2012112572/03; заявл. 30.03.2012; опубл.27.08.2013 Бюл. №24.

164. Положительное решение о выдаче евразийского патента. Керамическая масса. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Заявка № 201200679/28.

165. ГОСТ 13996–93 «Плитки керамические фасадные и ковры из них. Технические условия». – М.: Издательство стандартов, 1994. – 13 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(акт заводских испытаний композиционных керамических материалов)

Утверждаю:  
Директор  
ЗАО Кирпичный завод «Песчанка»



А.С.Мурадян  
30 мая 2012 г

Акт

заводских испытаний композиционных керамических материалов

Мы, нижеподписавшиеся, главный технолог Гриценко Д.А., начальник лаборатории Поступинская Т.И., старший преподаватель кафедры «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» ИЦМиМ СФУ Еромасов Р.Г. составили настоящий акт в том, что в период с 10 марта 2012 года по 24 мая 2012 года в лаборатории завода проведены испытания образцов композиционных керамических материалов на основе отходов промышленности Сибирского региона. В качестве исходных сырьевых материалов использованы отходы: отработанная формовочная смесь Сибирского завода тяжелого машиностроения, тарный стеклобой, нефелиновый шлам Ачинского глиноземного производства, «хвосты» обогащения молибденовых руд и глинистое сырье Компановского месторождения. Химический и гранулометрический состав отходов приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав

Наименование сырья	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.
Отработанная формовочная смесь завода ОАО «Красмаш» (г. Красноярск)	92,15	0,75	1,27	1,30	0,53	1,76	0,29	1,95
«Хвосты» обогащения молибденовых руд сорского ГОКа (г. Сорск)	62,05	16,25	4,18	4,20	2,53	6,12	2,00	2,40
Нефелиновый шлам глиноземного комбината (г. Ачинск)	22,10	1,90	-	55,29	1,17	1,19	-	18,35

Таблица 2

Гранулометрический состав

Материал	Содержание фракций, %						
	-1,4 +1 мм	-1+0,8 мм	-0,8 +0,5 мм	-0,5 +0,315 мм	-0,315 +0,08 мм	-0,08 +0,056 мм	-0,056 мм
Отработанная формовочная смесь	6,03	2,03	5,41	14,03	67,12	3,63	1,75
Сорские «хвосты»	2,14	2,36	14,49	31,42	44,31	3,21	2,07
Нефелиновый шлам	10,3	6,44	16,02	24,7	35,34	2,89	3,94

Образцы изготовлены в лаборатории кафедры «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» СФУ.

Образцы получены с применением методов математического планирования эксперимента: симплекс-решетчатого плана и полного факторного эксперимента. Зерновой состав техногенных продуктов подбирали исходя из условий обеспечения максимальной плотности упаковки керамической шихты с вовлечением наиболее преобладающих фракций отхода.

При изготовлении образцов глину, тарный стеклобой и кварцевый песок измельчали до остатка 1,5–2,0 % на сите с размером ячейки 0,056 мм.

Подготовку техногенных материалов проводили путем грубого измельчения на щековой дробилке с последующим фракционированием на ситах соответствующих размеров ячеек во свету. Содержание грубозернистых техногенных продуктов в керамической шихте изменялось от 0 до 60 масс. %.

Образцы изготовлены по методу полусухого прессования при давлении формования в диапазоне 30–40 МПа при относительной формовочной влажности 7–8 масс. % с последующей сушкой и обжигом при температурах 900–1150 °С. Результаты испытаний физико-механических свойств характеристик образцов облицовочной керамической плитки приведены в таблицах 3–12.

Таблица 3  
Физико-механические свойства образцов на основе отработанной формовочной смеси

Состав шихты, масс. %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Усадка, %
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 100	2,16	35,71	1,94	5,2
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 90	2,13	48,83	3,47	4,12
Отработанная формовочная смесь – 10				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 80	2,06	71,13	3,74	4,09
Отработанная формовочная смесь – 20				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 70	2,00	68,29	4,6	2,62
Отработанная формовочная смесь – 30				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 60	2,01	52,37	6,06	2,16
Отработанная формовочная смесь – 40				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 50	1,96	38,22	6,97	0,19
Отработанная формовочная смесь – 50				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 40	1,94	24,06	2,06	0
Отработанная формовочная смесь – 60				

Таблица 4  
Физико-механические свойства образцов на основе сорских «хвостов»

Состав шихты, масс. %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Усадка, %
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 100	2,16	35,71	1,94	5,2
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 90	2,075	35,71	3,17	4,69
Сорские «хвосты» – 10				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 80	2,08	53,79	4,75	2,8
Сорские «хвосты» – 20				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 70	2,055	79,4	5,96	1,42
Сорские «хвосты» – 30				

Сорские «хвосты» – 30				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 60	2,05	72,4	7,52	1,43
Сорские «хвосты» – 40				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 50	2,05	54,8	7,69	0
Сорские «хвосты» – 50				
Связка (глина+стеклобой 50:50) – 40	1,92	42,5	8,36	-0,98
Сорские «хвосты» – 60				

Таблица 5

Физико-механические свойства образцов на основе нефелинового шлама

Состав шихты, масс, %	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 100	1,98	41	6,5
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 90	1,915	32	8,2
Нефелиновый шлам – 10			
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 80	1,825	21	11
Нефелиновый шлам – 20			
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 70	1,745	16	13,8
Нефелиновый шлам – 30			
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 60	1,64	9	18,5
Нефелиновый шлам – 40			
Связка (глина+кварцевый песок 9:10) – 50	1,56	6	22,3
Нефелиновый шлам – 50			

Таблица 6

Физико-механические свойства образцов на основе отработанной формовочной смеси различного гранулометрического состава

№ п/п	Гранулометрический состав отхода			Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
	(-0,315+0,08) мм	(-0,08+0,056) мм	(-0,056) мм			
1	1	0	0	1,961	49,5	6,68
2	0	1	0	1,713	39,87	9,18
3	0	0	1	1,562	28,26	9,78
4	2/3	1/3	0	1,927	46,26	7,27
5	1/3	2/3	0	1,812	41,13	8,83
6	0	2/3	1/3	1,712	38,61	11,40
7	0	1/3	2/3	1,671	37,26	10,88
8	2/3	0	1/3	1,919	42,39	8,15
9	1/3	0	2/3	1,843	39,24	11,40
10	1/3	1/3	1/3	1,859	36	10,17

Таблица 7

Физико-механические свойства образцов на основе сорских «хвостов» различного гранулометрического состава

№ п/п	Гранулометрический состав отхода			Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
	(-0,315+0,08) мм	(-0,08+0,056) мм	(-0,056) мм			
1	1	0	0	7,875	2,077	55,0
2	0	1	0	13,722	1,874	44,3
3	0	0	1	20,408	1,680	31,4
4	2/3	1/3	0	10,621	1,964	51,4

6	0	2/3	1/3	14,888	1,847	42,9
7	0	1/3	2/3	16,123	1,835	41,4
8	2/3	0	1/3	11,305	1,943	47,1
9	1/3	0	2/3	13,641	1,875	43,6
10	1/3	1/3	1/3	12,613	1,896	40,0

Таблица 8

Физико-механические свойства образцов на основе нефелинового шлама различного гранулометрического состава

№ п/п	Гранулометрический состав отхода			Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
	(-0,315+0,08) мм	(-0,08+0,056) мм	(-0,056) мм			
1	1	0	0	11,72	1,83	18
2	0	1	0	15,03	1,66	13
3	0	0	1	18,93	1,57	7
4	2/3	1/3	0	14,31	1,75	14
5	1/3	2/3	0	15,64	1,70	12
6	0	2/3	1/3	17,98	1,60	8
7	0	1/3	2/3	16,97	1,65	10
8	2/3	0	1/3	14,63	1,72	14
9	1/3	0	2/3	17,22	1,62	10
10	1/3	1/3	1/3	16,36	1,68	11

Таблица 9

Физико-механические свойства образцов на основе отработанной формовочной смеси в зависимости от технологических параметров

№ п/п	Соотношение SiO <sub>2</sub> св/Σпл	Время изотермической выдержки, мин	Температура обжига, °С	Давление формования, МПа	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
1	1,36	90	1000	40	1,95	45	4,81
2	1,02	90	1000	40	2,02	58	3,03
3	1,36	30	1000	40	1,94	41	5,65
4	1,02	30	1000	40	2,02	48	4,19
5	1,36	90	950	40	1,93	39	6,86
6	1,02	90	950	40	2,03	46	6,17
7	1,36	30	950	40	1,95	32	8,06
8	1,02	30	950	40	2	40	7,39
9	1,36	90	1000	30	1,91	41	5,10
10	1,02	90	1000	30	2,02	52	3,89
11	1,36	30	1000	30	1,91	37	5,53
12	1,02	30	1000	30	2	43	4,77
13	1,36	90	950	30	1,9	35	7,43
14	1,02	90	950	30	2	41	6,03
15	1,36	30	950	30	1,91	29	7,88
16	1,02	30	950	30	1,99	36	7,45

Таблица 10  
Физико-механические свойства образцов на основе сорских «хвостов» в зависимости от технологических параметров

№ п/п	Соотношение $\text{SiO}_2/\Sigma_{\text{пл}}$	Время изотермической выдержки, мин	Температура обжига, °С	Давление формования, МПа	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
1	1,09	90	1050	40	2,04	35	6,63
2	0,83	90	1050	40	2,05	50	6,54
3	1,09	30	1050	40	2,05	25	7,46
4	0,83	30	1050	40	2,07	34	6,77
5	1,09	90	950	40	2,05	30	7,48
6	0,83	90	950	40	2,07	45	7,39
7	1,09	30	950	40	2,06	27	7,63
8	0,83	30	950	40	2,07	38	7,25
9	1,09	90	1050	30	2,00	32	7,78
10	0,83	90	1050	30	2,04	45	6,77
11	1,09	30	1050	30	2,01	23	7,77
12	0,83	30	1050	30	1,97	31	7,64
13	1,09	90	950	30	1,98	27	8,94
14	0,83	90	950	30	2,05	41	7,86
15	1,09	30	950	30	2,02	24	8,56
16	0,83	30	950	30	2,08	34	8,00

Таблица 11  
Физико-механические свойства образцов на основе нефелинового шлама в зависимости от технологических параметров

№ п/п	Молярное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$	Время изотермической выдержки, мин	Температура обжига, °С	Давление формования, МПа	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
1	0,8	180	1150	40	1,77	50	7,67
2	0,4	180	1150	40	1,93	79	4,41
3	0,8	60	1150	40	1,75	47	12,77
4	0,4	60	1150	40	1,87	70	9,21
5	0,8	180	1100	40	1,7	9	19,55
6	0,4	180	1100	40	1,85	26	12,55
7	0,8	60	1100	40	1,71	7	20,18
8	0,4	60	1100	40	1,83	14	15,23
9	0,8	180	1150	30	1,74	43	8,12
10	0,4	180	1150	30	1,9	71	4,31
11	0,8	60	1150	30	1,72	39	13,16
12	0,4	60	1150	30	1,87	66	9,36
13	0,8	180	1100	30	1,67	7	20,05
14	0,4	180	1100	30	1,79	24	14,44
15	0,8	60	1100	30	1,65	6	21,47
16	0,4	60	1100	30	1,82	11	7,67



Таблица 12

## Физико-механические показатели фасадной плитки оптимальных составов

Наименование показателя опытных масс	Состав керамической массы, масс. %					Требования ГОСТа 13996-93	
	Нефелиновый шлам–30 Глина компановская–62 Кварцевый песок–8	Отработанная формовочная смесь–55 Глина компановская–20 Стеклобой–25	Сорские «хвосты»–55 Глина компановская–20 Стеклобой -25	Отработанная формовочная смесь -55 Глина компановская -20 Стеклобой -22,6 Минерализатор NaF-2,4	Сорские «хвосты» -55 Глина компановская-20 Стеклобой - 22,6 Минерализатор NaF-2,4	Плитки стеновые	Плитки докольные
Водопоглощение, %	4,5	6,5	7,6	4,6	6,3	2–12	2–5
Морозостойкость, циклы	более 50	более 50	более 50	более 75	более 75	не менее 40	не менее 50
Прочность при изгибе, МПа	22,5	20,0	18,0	27,0	25,5	16	18

Композиционные керамические материалы из грубозернистого техногенного сырья имеют высокие значения физико-механических свойств за счет формирования каркасно-армированной структуры. Крупные зерна техногенного наполнителя образуют каркас, прочно связанный продуктами обжига матричного компонента на основе глины и стеклобоя или глины и кварцевого песка. Проведенные заводские испытания и разработанный технологический регламент позволяет рекомендовать предприятиям Красноярского края организацию производства керамической плитки на основе техногенного сырья.

Главный технолог

Д.А. Гриценко

Начальник лаборатории

Т.И. Поступинская

Старший преподаватель  
ИЦМиМ СФУ

Р.Г. Еромасов